

JOURNAL OF THE VACUUM SOCIETY OF JAPAN

真空

昭和34年 8月31日 第3種郵便物認可
2008年 1月15日印刷
2008年 1月20日発行
(毎月1回20日発行)

巻頭言.....岡野達雄

小特集「表面処理技術」

— 解 説 —

大気圧プラズマによる表面処理.....小駒益弘

大面積ガラスへのスパッタ・コーティング.....片山佳人

高分子材料のプラズマによる表面処理.....貞本 満

フィルタードアーク蒸着による

スーパーダイヤモンドライクカーボン膜合成

.....滝川浩史

— 速 報 —

原子状水素を利用したプラスチック基板の表面改質

.....部家 彰・松尾直人

— 技 術 資 料 —

微粒子の高速衝突を利用した表面改質技術 “Wonder

Process Craft (WPC) 処理”宮坂四志男

— 製 品 紹 介 —

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜形成装置

.....サムコ株式会社

一般論文

— 解 説 —

機能性遷移金属酸化物薄膜の極限ナノ加工

.....鈴木直毅・田中秀和・柳澤吉彦・

山中 理・L. PELLEGRINO・

李 奉局・李恵りょん・川合知二

— 技 術 メ モ —

外径70 mm のコンフラットフランジにマウントした加

熱冷却機構付き二酸化チタン (TiO₂) 単結晶ホルダー

.....垣内拓大・間瀬一彦

— 講 座 —

資格試験と例題による解説(1)

.....資格認定委員会試験委員会

(監修) 委員長 中山勝矢

特許, 掲示板, 編集後記

Applied Surface Science
Electronic Materials & Processing
Nanometer Structures
Plasma Science & Technique
Surface Engineering
Surface Science
Thin Films
Vacuum Science & Technology

2008 VOL.51 NO.1

1

フィルタードアーク蒸着による スーパーダイヤモンドライクカーボン膜合成

滝川 浩 史*1

Preparation of Super-DLC Film by Filtered Cathodic Arc Deposition

Hirofumi TAKIKAWA

Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi 441-8580, Japan

(Received May 24, 2007, Accepted September 1, 2007)

Diamond-like carbon (DLC) is usually classified into 4 kinds: tetrahedral amorphous carbon (sp^3 rich), ta-C; amorphous carbon (sp^2 rich), a-C; hydrogenated ta-C, ta-C:H; hydrogenated a-C, a-C:H. In this review paper, first, general properties of DLC, conventional preparation methods, and tutorial explanations of cathodic arc deposition and filtered arc deposition (FAD), are presented. New FAD systems designed especially for preparing droplet-free ta-C (super DLC) film with T- and X-shape filter ducts, T-FAD and X-FAD, are introduced. Some properties of above 4 kinds of DLC films, which were prepared by T-FAD under different conditions, were measured. Ta-C was the hardest and densest among the DLC films. Ta-C had a lower coefficient of friction than a-C:H prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). X-FAD system made it possible to prepare thick ta-C film by employing inter-layer of metal and graded DLC (a-C to ta-C).

1. はじめに

Sp^3 構造を含むアモルファスカーボン膜はダイヤモンドライクカーボン (Diamond-Like Carbon; DLC) 膜と呼ばれ、 sp^2 構造しか含まないアモルファスカーボンであるグラッシーカーボンや微結晶グラファイトなどとは区別される。DLC 膜はユニークで魅力的な機械的特性・光学的特性・電気的特性・化学的特性などを有することから、様々な分野への応用が期待されている¹⁻⁶⁾。現在のところ、特に、機械部品への摺動性保護膜として実用化が進んでいる。本稿では、DLC 膜の特徴、応用、成膜方法をはじめ、DLC の中でも最近特に注目されているスーパー DLC (テトラヘドラルアモルファスカーボン: ta-C) 膜の成膜方法と膜質の一部について紹介する。

2. DLC 膜と成膜方法

DLC 膜の特徴としては、以下が知られている。

- ① 高硬度・高密度・耐磨耗性: 5~80 GPa
- ② 高摺動性: 摩擦係数0.2以下
- ③ 平滑性: 結晶粒がないので滑らか
- ④ 耐熱性 (耐酸化性): 500°C前後以上
- ⑤ 耐食性 (化学的安定性): 耐酸性・耐アルカリ性
- ⑥ 凝着・溶着防止性, 離型性⇒金型
- ⑦ 緻密性⇒保護膜, パッシベーション膜
- ⑧ ガスバリア性: 酸素透過率低⇒PET のバリア
- ⑨ 電導性: 導電性~半導体性~絶縁性
- ⑩ 電子放出⇒電子放出素子
- ⑪ 赤外線透過性⇒赤外線レンズ
- ⑫ 装飾性 (色): 干渉色~黒
- ⑬ 生体適合性

これらの特徴を生かし、Table 1 に示すような応用が考えられており、一部既に実用化されている。

一般的な薄膜形成法を Fig. 1 に示す。大別すれば、湿式法 (ウェットプロセス) と乾式法 (ドライプロセス) に分かれるが、DLC 膜の成膜法はほとんど乾式法である (一部、メッキ法によるウェットプロセスがある⁷⁾)。ドライプロセスを大別すると、化学蒸着法 (CVD 法) と物理蒸着法 (PVD 法) とに分類できる。どちらの分類が適切か曖昧なものや、ハイブリッド的に用いられる方法もあるが、従来の分類に従った。実は、DLC 膜の成膜に限って言えば、CVD 法と PVD 法とで分類するよりは、炭素源に何をを用いているかで、分類した方がよい。炭素源からの分類で見ると、CVD 法のすべて、およびイオンビーム支援 PVD 法・イオンプレーティング法の一部では、炭化水素ガスを原料として用いる。これに対し、PVD 法の残りは、基本的に黒鉛の固体を原料として用いる。現在の主流の方法は、種々のプラズマ CVD 法、イオン化蒸着法、スパッタ/アンバランスドスパッタ法、プラズマイオン注入成膜法 (PBIID; Plasma based ion implantation and deposition) 法、真空アーク蒸着法などである。

一方、DLC と言っても、実は様々な DLC が存在する。最近では、水素を含むか含まないか、 sp^3 構造成分が多いか少ないか、で分類されるようになってきた。これらの組合せによって、次の4種類に分類される。水素を含まず、 sp^3 構造成分が多い膜は ta-C (tetrahedral amorphous carbon), sp^2 構造成分が多い膜は a-C (amorphous carbon), それらに H が含まれるものが、ta-C:H (hydrogenated ta-C) および a-C:H (hydrogenated a-C) である。これらの構造の違いのモデルを Fig. 2 に示す。この内、水素フリー DLC と呼ばれるものは、広義では ta-C と a-C であるが、狭義では ta-C を示している。一方、市販の DLC のほとんどは a-C:H であり、水素を含有するとともに sp^2 構造成分が多く、そのため、黒色を呈している。Ta-C を他の

*1 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Table 1 Applications of DLC film

利用特性	応用分野または製品
機械的特性	湯水混合栓, VTR キャプスタンローラー, エンドミル等各種工具・金型, ギヤ・カム・シャフト, 刃物 (剃刀, はさみ, ナイフ), 繊維機械部品, ディーゼルエンジン燃料噴射ポンプ等自動車部品, 真空チャック・ウエハーアーム等電子デバイス製造装置部品, 磁気テープ, ハードディスク磁気ヘッド (要緻密性), Oリング (他, ゴムや樹脂への摺動性付与), スピーカ振動板 (高弾性率・音響の利用), ゴルフヘッド (反発係数増, スピンレス), テニスラケット (DLC on CFRP)
化学的特性	各種工具・金型 (アルミ加工用, IC リードフレーム曲げ金具) ペットボトル内面コート (バリアコート), 人口骨表面コーティング, 神経成長
光学特性	赤外線透過用保護膜 (屈折率~2.0), 赤外線レンズ, 装飾 (時計プレスレッド, 眼鏡フレーム)
電気的特性	LSI 層間絶縁, PDP 用電子放出デバイス

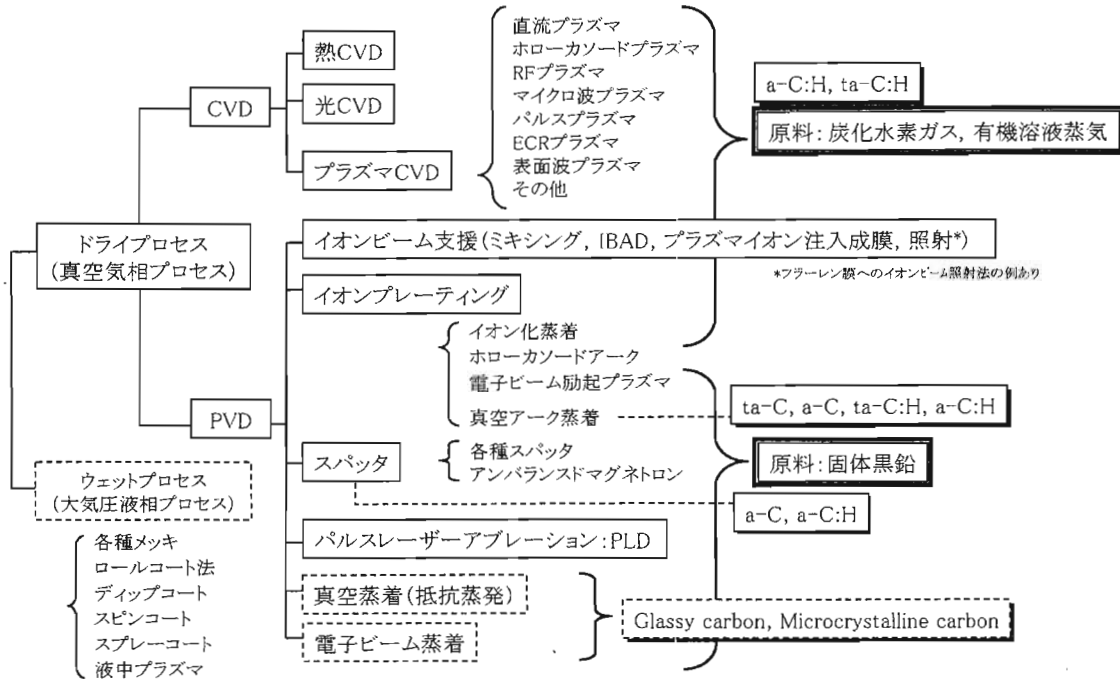


Fig. 1 Conventional methods of thin film formation and classification of DLC film preparation.

DLC と区別するため、テトラヘドラル DLC と呼んでもよい。本稿で言うスーパー DLC とは ta-C のことである。4 種の DLC の特性の違いの一般的な傾向を Table 2 に示しておく。

なお、炭化水素ガスを用いる成膜方法では、原理的に水素フリーの DLC (ta-C, a-C) を作製することは困難であり、作製された膜は、ほとんどの場合 a-C:H である。水素フリー DLC (ta-C, a-C) を作製するには、工業的には真空アーク蒸着かスパッタ法を用いなければならないが、スパッタ法で作製できる膜種は a-C であり、ta-C は困難であるとされている。

2. フィルタードアーク蒸着法

2.1 真空アーク蒸着

真空アーク蒸着法⁸⁾は、陰極アーク蒸着法、陰極真空アーク蒸着法、アークイオンプレーティング (AIP)、アーク PVD 法、などとも呼ばれている。同法は、陰極表面に形成される陰極点から放出される高エネルギーのイオンを蓄積し

て薄膜を形成する手法である。固体陰極からの蒸発物質によってプラズマを形成するため、放電の発生および維持のためのガスを導入する必要がない。従って、DLC 成膜に際し、H などの不純物を含まない膜が合成できるという他の手法にはない極めて重要なメリットがある。しかしながら、真空アーク蒸着法は、陰極点から陰極材料のドロップレット (サブミクロンから数十ミクロン程度の大きさ) が放出されるという問題がある。ドロップレットが膜に付着すると膜質が低下する。黒鉛陰極の場合に、陰極点からドロップレットが放出されている様子を Fig. 3 に示す。黒鉛の場合、昇華温度が約 3,700°C と極めて高温であるため、黒鉛のドロップレットは赤熱しており、肉眼でも確認できる。しかし、黒鉛以外の金属陰極の場合、融点が低いため、ドロップレットは赤熱しておらず、肉眼での確認はできない。

なお、真空アークの場合、陰極が蒸発源であるが、スパッタの蒸発源をターゲットと呼ぶのにならって、しばしば、陰極をターゲットと呼ぶ。

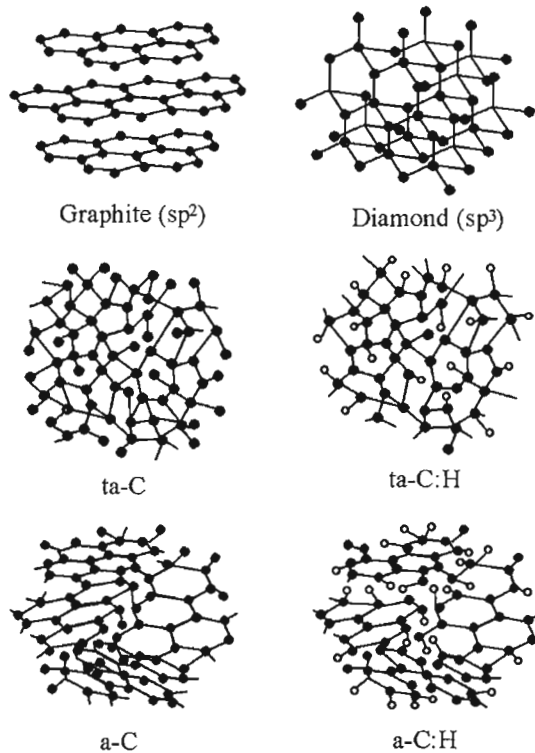


Fig. 2 Molecular structures of graphite, diamond, and various DLCs (Black ball, carbon; white ball, hydrogen).

Table 2 General tendency of property variations of DLC. (G : graohite, D : diamond)

項目	変化
色	透明←ta-C, ta-C : H, a-C : H, a-C→黒 (sp^2 が多いほど黒: Gに近いほど黒)
硬度・弾性係数	高←ta-C, a-C, ta-C : H, a-C : H→低 (sp^3 が多いほど硬い, H含有量大で軟化)
緻密性	高←ta-C, a-C, ta-C : H, a-C : H→低
密着性	低←ta-C, [ta-C : H, a-C], a-C : H→高 (硬いほど密着性悪い: 高内部応力)
耐熱性(酸化温度)	高←ta-C, (a-C, ta-C : H), a-C : H→低
電導性	絶縁性←ta-C, ta-C : H, a-C : H/a-C→導電性 (H含有量大, あるいは, Dに近いほど絶縁性)

2.2 ドロップレットの発生抑制・付着抑制

このドロップレット問題を解決するために種々の方法が考案されてきている⁸⁻¹³⁾。ドロップレット対策としては、ドロップレットの発生自体を抑制する方法と、ドロップレットの付着を防止する方法とに大別できる。ドロップレットの発生を抑制する方法としては、以下のものがある¹³⁾。

- (1) ステアド型 (陰極点の磁気駆動)
- (2) 分散放電型 (溶融陰極, 陰極点の消滅): 加熱陰極, 電子ビームアシスト, エンハンストアーク
- (3) 陰極点の酸化・窒化, ガス吹き付け (ガス流の冷却効果も相乗)



Fig. 3 Cathode spot of graphite and droplet emission.

- (4) パルス放電型 (陰極点の高速遮断)
- (5) シャンティングアーク (高速パルスで表面蒸発→蒸気アーク)

それぞれ、それなりのドロップレット抑制効果があるものの、特に(1)~(4)については十分ではない。

ドロップレットの発生自体を少なくしようという発生抑制法とは異なり、付着防止法とは、真空アークプラズマ中からドロップレットを除去し、クリーンにしたプラズマで成膜を行う方法である。一般に、フィルタードアーク蒸着法と呼ばれる。フィルタードアーク蒸着装置としては、様々な形状を呈するものが提案されている。その一例を Fig. 4 に示す。ほとんどのものは、陰極が直接見えない位置に基板を配置し、陰極から発生するプラズマを湾曲させて磁気的に基板まで輸送する方法である。すなわち、プラズマの輸送中にドロップレットをフィルタリングする手法である。フィルタードアーク蒸着法 (FAD: Filtered Arc Deposition) は、フィルタード陰極真空アーク法 (FCVA: Filtered Cathodic Vacuum Arc), フィルタード真空アーク (FVA: Filtered Vacuum Arc), など、様々な呼び名があるが、中でも、FCVA は Fig. 4(g) の三次元ダブルベンド型に対して用いられている。FCVA は、ハードディスクの磁気ピックアップの最終層保護膜 (ta-C) 形成装置として実用化されている。

なお、フィルタードアークほど大掛かりではないが、陰極から見て基板前面に邪魔板を配置し、邪魔板を回り込むプラズマで成膜するシールドアーク法¹⁴⁾というものもある。しかし、DLC 成膜に対しては、装置内壁でドロップレットが反射して基板に到達してしまうという問題がある。

2.3 T 字状および X 字状フィルタードアーク蒸着法

Fig. 4 に示した装置では、(i) と (l) を除き、陰極と基板との間を連続したダクトを用いて接続する構成を呈している。プラズマは磁界で曲がるのに対し、ドロップレットは電位を持たず磁界の作用を受けないため、放出方向に直進し、ダクト内壁に到達する。このとき、蒸発源として金属陰極を用いた場合、金属ドロップレットのほとんどは溶融しているため、ダクト内壁に付着して停止する。言うなれば、「捕着」である。しかしながら、陰極に黒鉛を用いた場合、黒鉛ドロップレットは固体状であるため、ダクト内壁に付着せず、内壁表面で反射する。従って、連続ダクトで構成された FAD 装置では、連続ダクト自体がドロップレットの進行を基板方

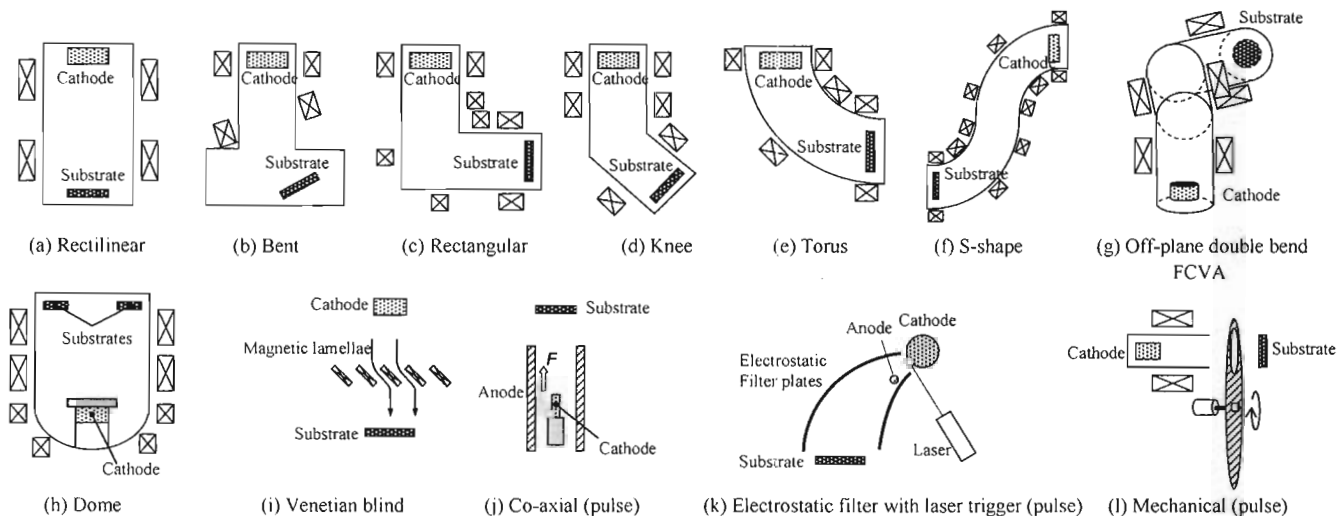
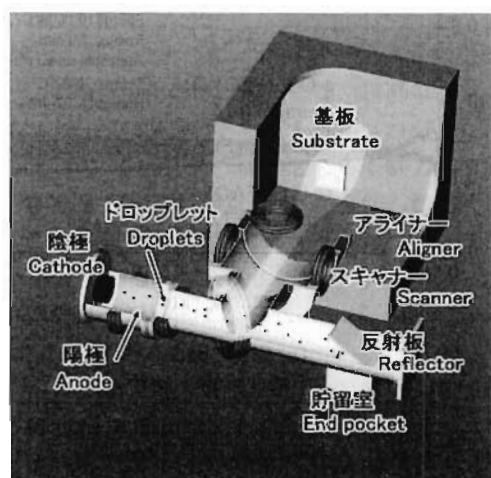
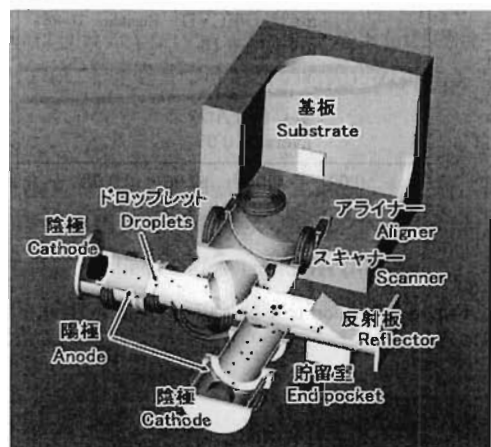


Fig. 4 Various filtered arc deposition system ("pulse" means pulse arc).



(a) T-shape filtered arc disposition system (T-FAD)

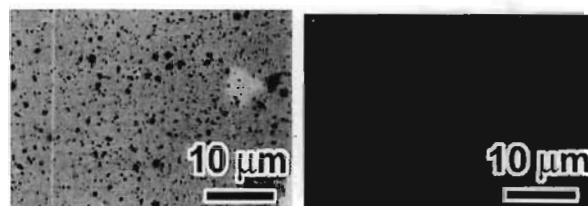


(b) X-shape filtered arc deposition system (X-FAD)

Fig. 5 Filtered arc disposition system for DLC film.

向へガイドする役目を果たしてしまうことになり、ドロップレットフリーの成膜が容易ではなくなる。

そこで、DLC成膜専用機として考案したのがT字状のフィルターダクトを有するFAD装置である¹⁵⁻¹⁷⁾。T-FADと



(a) シールド法 (b) T-FAD

Fig. 6 Surface observation of DLC film.

呼んでいる。T-FADのイメージ図をFig. 5(a)に示す。T-FADは陰極と対向する位置にドロップレットを「捕集・捕捉」するための延長ダクトを設けている。黒鉛陰極から発生したプラズマはTダクトで90度曲げられ、その際にドロップレットを分離し、クリーンなカーボンプラズマとして成膜チャンバへ輸送される。なお、中性粒子も同時に分離されるため、成膜はほぼイオンのみによって行われることになり、成膜速度は犠牲になるものの、膜を緻密化でき、膜質の機能アップが実現できる。FAD法では、プラズマをビーム状にして輸送するため、基板前方において、ブラウン管テレビの電子ビーム走査のように、磁界によってプラズマビームを走査することによって大面積成膜を行う。大学開発の装置では、直径約200mmの成膜が可能である。

Fig. 5(b)には、X字状フィルタードアーク蒸着装置(X-FAD)を示す^{18,19)}。DLC膜は、一般に、基板との密着性が悪いことが知られている。密着力を改善する方法はいくつかあるが、その一つに、基板とDLCとの間に中間層を設ける方法がある。X-FADは、黒鉛陰極の真空アーク蒸発源の他に、金属陰極の真空アーク蒸発源をもう一つ有するものである。金属陰極からの熔融金属ドロップレットを除去するためにクランク状のプラズマ輸送ダクトをTダクトに融合した形状、すなわち、軸ズレX字状のダクトを有するFADである。

なお、Fig. 6に、シールドアーク装置とT-FAD装置で成膜したDLC膜の表面観察例を示す。同図から、シールド

アーク装置で形成した DLC 膜には大量のドロップレット (黒い粒) が付着しているが、T-FAD で成膜した DLC 膜にはそのような付着はほとんど見られないことがわかる。

3. DLC 膜形成

3.1 DLC 膜の作り分け

通常の真空アーク蒸着法や FAD 法は雰囲気ガスを特に必要としない成膜方法であるが、雰囲気ガスを導入して成膜することも可能である。例えば、窒化膜や酸化膜を形成する場合には、窒素や酸素を導入する。DLC 成膜の場合、ガスを導入しなければ、ta-C および a-C を成膜できる。Ta-C の場合には、基板バイアスを約 -100 V とし、約 100°C 以下の低温で作製する。一方、a-C の場合は、成膜時の基板温度を 200~300°C 程度にするか、もしくは、基板バイアスを -500 V 程度にする。また、ta-C:H は、雰囲気ガスに H₂ を用い、基板バイアスを -100 V 程度とし、a-C:H の作製に当たっては、雰囲気ガスにアセチレンやベンゼン蒸気を用いる。このように、DLC 膜の形成にあたり、どのような膜質にするかの重要なプロセスパラメータは、雰囲気ガス (有無・ガス種)、基板温度、基板バイアスの 3 点である。

T-FAD を用いて 4 種の DLC を作り分け、ナノインデントで硬さを計測した結果を Fig. 7 に示す。DLC の中でも種類によって硬さが違うことが明確である。なお、ta-C(H) および ta-C(S) は、それぞれ、比較的硬い ta-C と比較的柔らかい ta-C であり、同種膜でも基板バイアスを変化させることで膜質を制御できる。Ta-C は、a-C、ta-C:H、a-C:H よりも硬く、ダイヤモンドの硬さにより近いことがわかる。また、X 線反射率法 (XRR: X-ray Reflectometry) で密度を計測したところ、a-C:H、ta-C:H、a-C、ta-C(s)、ta-C(H) の順に密度が高くなり、ta-C(H) は 3.1 g/cm³ もの高密度であることがわかった。膜密度と硬さとの間には強い相関があることが認められた。なお、大学 T-FAD 装置の場合、ta-C の成膜速度は、アーク電流: 30 A、基板: 超硬合金、成膜半径: 50 mm の場合、約 20~25 nm/min である。

以上のように、一つの装置で 4 種の DLC 膜を作り分けられるというのも、他の方法にはない真空アーク蒸着法の特徴でもあることを付け加えておく。

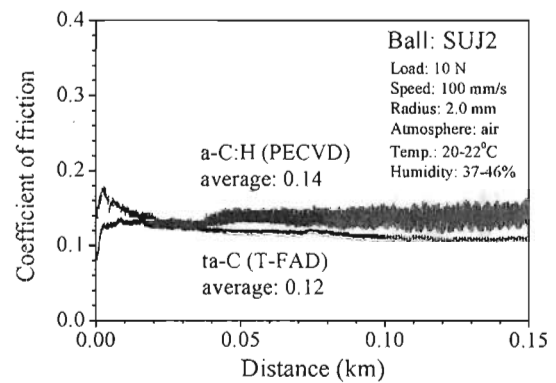
3.2 ta-C の摩擦係数

DLC 膜は摩擦係数が低いことが知られている。そこで、T-FAD で成膜した ta-C(H) とプラズマ CVD 法 (PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) で成膜した

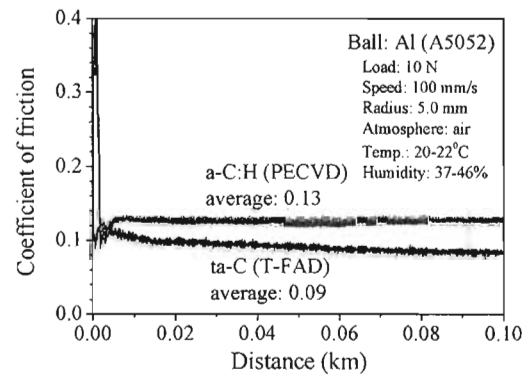
a-C:H とに関し、ボールオンディスク試験機で、摩擦係数を測定してみた。その結果を Fig. 8 に示す。ボールには、直径 6 mm の軸受け鋼 (SUJ2) およびアルミニウム合金 (A5052) を用い、摺動半径をそれぞれ 2 mm および 5 mm として測定を行った。その結果、軸受け鋼およびアルミニウム合金に対して、ta-C は a-C:H より低い摩擦係数であることがわかった。特に、アルミニウム合金に対しては、平均摩擦係数が 0.1 以下となった。

3.3 厚膜 ta-C の形成

前述のように、DLC の中でも ta-C は最も硬く、それ故内部応力が高く、基板との密着性が悪い。そこで、1 μm を超える膜厚の ta-C を得るため、基板と ta-C との間に中間層を入れた。今までのところ、Fig. 9 に示すように、クロム (Cr) 金属層、a-C~ta-C 傾斜層を中間層とすることで、超



(a) SUJ2 ball



(b) Al alloy (A5052) ball

Fig. 8 Friction test by ball-on-disk method.

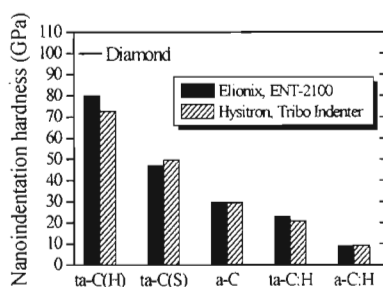


Fig. 7 Densities of various DLC films.

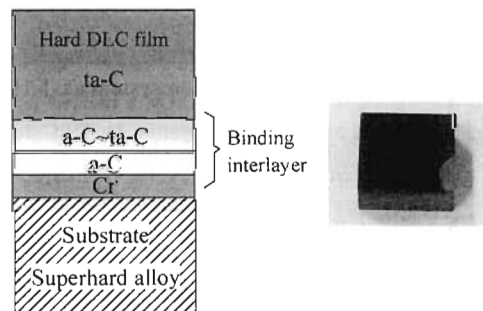


Fig. 9 Structure of thick ta-C coating and sample photograph.

硬合金（タングステンカーバイド WC）基板上に、 $1.2\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚の ta-C を剥離なしで形成できている。この成膜に当たっては、X-FAD を用いてドロップレットフリー Cr 層を形成し、その後、基板バイアスを制御しながら a-C~ta-C 傾斜層を形成した。なお、膜が黒っぽいのは中間層の a-C の影響である。

4. おわりに

本稿では、DLC 膜の一般的な特性と成膜方法をはじめ、水素フリーで sp^3 構造成分が支配的な ta-C 膜を形成するための真空アーク蒸着法、その真空アーク蒸着法の課題であるドロップレットに対する対策を施したフィルタードアーク蒸着法、黒鉛陰極専用機である T-FAD 装置および X-FAD 装置について概説した。さらに、同装置を用いて生成した DLC 膜に関し、一部の評価結果を紹介した。DLC の中でも、ta-C は超高密度・高硬度を呈しており、特にドロップレットフリーの ta-C は加えて低摩擦であり、スーパー DLC と呼んでよい特性を備えている。

Ta-C 膜は、前述のように、ハードディスクの磁気ヘッド保護膜としての実用化の他、最近では、自動車エンジン内のバルブリフターへの保護膜としても利用された。また、凝着性も低いいため、金型の保護膜としても魅力的である。その他、光学特性や誘電体特性、生体適合性も魅力的な特性であるが、これらを生かすためには、ドロップレットフリーの ta-C 膜が必要である。以上のように、今後、フィルタードアーク蒸着成膜の ta-C、すなわちスーパー DLC が益々魅力的なものになるであろう。

最後に、多くの著書・文献において、DLC の応用に関する研究が行われているが、ほとんどの場合、DLC のどの膜種であるかの明記がない。本稿で紹介したように DLC 膜は種類によって大きく特性が変化するため、せめてどの製法で作製した膜であるかを明記していただければ幸いである。また、DLC は使えない、との評価を一旦下した場合でも、別の膜種の DLC を是非トライしていただければ幸甚である。

謝辞

本解説論文の一部は、株式会社オンワード技研、伊藤光学工業株式会社、株式会社愛機リオテック、神奈川県産業技術センターとの共同研究の成果である。オンワード技研・瀧

真氏、長谷川祐史氏、伊藤光学工業・神谷雅男氏、愛機リオテック・岡田貞治氏、神奈川産業技術センター・熊谷正夫氏、加納真氏に謝意を表す。また、豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの重点研究プロジェクト助成、ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究、未来ビークルリサーチセンター連携融合プロジェクト研究、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」、独立行政法人日本学術振興会（JSPS）の拠点大学交流事業、および神奈川科学技術アカデミーの支援を受けて行われた。

〔文 献〕

- 1) A. Grill: *Diam. Relat. Mater.*, **8** (1999) 428.
- 2) J. Robertson: *Mater. Sci. Eng. R*, **37** (2002) 129.
- 3) A. C. Ferrari, J. Robertson: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 14095.
- 4) A. H. Lettington: *Carbon*, **36** (1998) 555.
- 5) F. Z. Cui and D. J. Li: *Surf. Coat. Technol.*, **131** (2000) 481.
- 6) 鈴木秀人, 池永勝編著:「事例で学ぶ DLC 成膜技術」, 日刊工業新聞社 (2003).
- 7) X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu: *Appl. Surf. Sci.*, **236** (2004) 328.
- 8) R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin (Eds.): *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications*, Noyes Publications, New Jersey (1995).
- 9) I. I. Aksenov, V. A. Belous, V. G. Padalka and V. M. Khoroshikh: *J. Plasma Phys.*, **4** (1978) 425.
- 10) D. A. Karpov: *Surf. Coat. Technol.*, **96** (1997) 22.
- 11) P. J. Martin, A. Bendavid, H. Takikawa: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17** (1999) 2351.
- 12) A. Anders: *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 319.
- 13) H. Takikawa, H. Tanoue: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35** (2007) 992.
- 14) H. Takikawa, N. Miyakawa, T. Sakakibara: *Surf. Coat. Technol.*, **171** (2003) 162.
- 15) H. Takikawa, K. Izumi, R. Miyano, T. Sakakibara: *Surf. Coat. Technol.*, **163-164** (2003) 368.
- 16) 滝川浩史, 宮川伸秀, 年藤淳吾, 南澤伸司, 松下卓史, 竹村恵子, 榎原建樹: *電学論 A*, **123** (2003) 738.
- 17) N. Miyakawa, S. Minamisawa, H. Takikawa and T. Sakakibara: *Vacuum*, **73** (2004) 611.
- 18) 彦坂博紀, 岩崎康浩, 滝川浩史, 榎原建樹, 長谷川裕史, 辻信広: *電学論 A*, **126** (2006) 757.
- 19) H. Tanoue, H. Hikosaka, Y. Iwasaki, H. Takikawa, T. Sakakibara and H. Hasegawa: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35** (2007) 1014.