

# 表面および薄膜工学の発展を期待する

Hoping Developments on Surface and Thin Film Technology

松 永 正 久\*

Masahisa MATSUNAGA



この講演は1979年3月20日、筆者が東京大学教授を停年退官するに当たり行った記念講演を集録したものであります。内容的には表面および薄膜工学に関する研究を行ってきたこと、および初期の機械のサイドより見ていた表面の仕事が、電子顕微鏡および電子回折装置の導入によって、広い学問分野における表面および薄膜の研究に発展した経過を述べ、将来の発展に対する期待と展望とを記してあります。

## 1. 緒 言

私は昭和16年12月27日当時東京帝国大学工学部造兵学科を卒業し、約10日後の昭和17年1月6日同講師に任用され、現在まで東京大学に勤務させていただきました。その間37年3カ月、第二次大戦中および戦後の虚脱および混乱時代を除いて、主として表面加工・表面工学および薄膜工学の研究に従事してきました。今、東京大学における研究生活を終了するに当たり、私の歩んできた道と将来への展望をお聴きいただけることは、私のよきこととするところであります。

私の名前が初めて学会誌に出したのは、偶然にも表面工学に関することでありました。それは1941年8月発行の「精密機械」誌の翻訳欄<sup>51)</sup>にSmithという人の執筆したLondon大学のG.I. Finch 教授の金属表面に関する仕事の紹介記事を翻訳して掲載したものであります。Finch 教授の研究はその後私の研究の上に大きな影響がありました。同氏には直接お会いして討論する機会は無かったのですが、その後継者の H. Wilman 氏とは1973年にCambridge 大学留学中に討論を交わす機会に恵まれました。

表面工学の名称は故大越諄先生が長く主宰しておられました「表面工学研究会」より借用いたしましたものであります。その経過の示すとおり先生には私の研究の開始より、8年前にご逝去になられるまで、限りないご指導とご鞭撻とを頂きました。ここに厚くお礼申し上げますとともにご冥福をお祈り申し上げます。

私の研究生活の総括をいたしましたものが図1であります。この表にはまた研究の流れも示されております。また、点線より右は将来への期待と展望、あるいは自身がこれから試みたいことであります。今までの研究を一步進めたものとしての研究の方向を示したものであります。私の研究はラッピング・ポリッシングを主とした

精密加工学に初まり、加工面の性質とくに加工変質層の研究より各種表面測定法および電子顕微鏡と電子回折装置の導入によって表面および薄膜工学一般への研究の端緒が開かれたものであります。また物理学・化学・機械工学・精密工学の応用の一例としてトライボロジー（広義の潤滑工学）は必然的な派生でありました。また電着薄膜の疲れ試験によって独特の均一分布き裂が得られ、き裂の研究に貢献したのも薄膜研究の成果の一つであります。

薄膜工学におきましては磁性薄膜がメモリー用としてきわめて重要な地歩を占めておりますのでこれに挑戦し高周波バイアススパッタの一方法を開発いたしました。またこのようなスパッタリングは高精度加工としてのイオン加工に、あるいは付着加工として重要であります。

表面測定は表面微量分析としての発展があります。表面および薄膜がどのような原子核より成立しているか、できればその配列および結合状態はいかになっているかを知ることは工学上・工業上重要な問題であります。この方面の研究はここ数年著しい発展をとげ、とくにできるだけ微小部分、できるだけ薄い膜という方向への精力が注がれてきました。アメリカでは単一原子についての同定が最終目標になっており、その見通しがついていると聞いております。これはよく新聞紙面ににぎわしているようにSTEM によって単一原子がとらえられている以上必然的な帰着でありましょう。細い電子ビームを作り、原子に当たった後のエネルギー損失を測定するという手法が利用できるものと考えます。また細い電子ビームという手法はリソグラフィへの応用が精力的に進められていることはご承知のとおりであります。この技術は素子の大きさが2~3  $\mu\text{m}$  のLSI 用のマスク作りに定着するものと思われます。電子ビームがこのような量産目的に広範囲に使われようとは電顕を初めた初期には残念ながら夢想もしなかったことであります。

最後にトライボロジーへの応用については、CVDおよびPVDを含み薄膜による高耐摩耗性表面の作製が期待

\*東京大学名誉教授

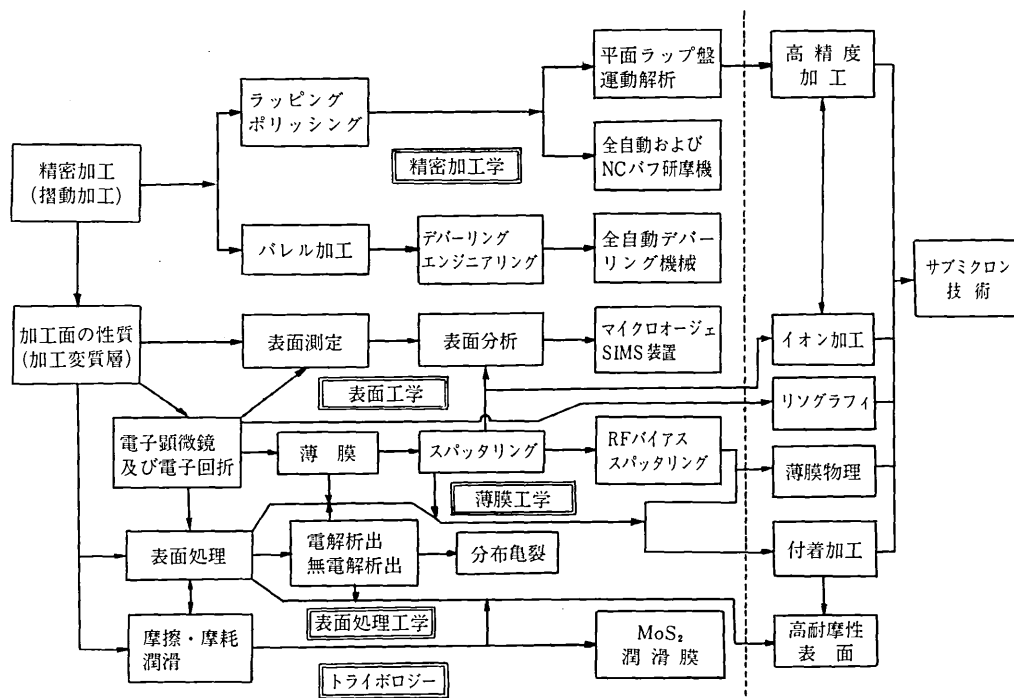


図1 研究題目の総括と流れ

されております。摩耗によって失われる損失は莫大におよび、この軽減は省資源の上からもきわめて重要であると申さねばなりません。

次に表面および薄膜工学の普遍性について述べたいと思います。表面および薄膜は工学および工業のいろいろの部門に関係があり、思いもかけない知識を必要とすることもあり、また思いもかけない応用に進展することもあります。私の研究しました範囲はきわめてせまいものでありましたが、電顕や電子回折を扱ってきた関係上、第1部より第5部まで、いろいろの分野の方のご協力をいただきました。このような境界領域の研究は生研のような組織にいればこそスムーズに出来たものと深く感謝いたしております。表面および薄膜の普遍性、表面分析の共通性などここに強調しておきたいと思います。

一例として私の関与している学会に潤滑学会がありますが、これは油を扱う化学屋さんと、軸受けなどの装置を扱う機械屋さんとの半々の組織であります。潤滑は流体力学から界面における化学反応まで、いろいろな現象が関与しており、この究明には広い知識を必要とします。

またたとえば機械加工と触媒とは一見なんの関連もないように思われますが、われわれの扱ってきた分野において、触媒担体とバレル研磨石とがきわめて似ていることを指摘したいと思います。外観ばかりでなく成分までも同じであります。違いは細孔の形と分布だけで製法も焼成もほぼ同じ方法で行われます。触媒担体として要求される安定性と研磨材として要求されるかたさは物質

的に共通性があるわけで、きわめておおざっぱに言えば、化学的に安定な物質、酸化物・炭化物・窒化物などはかたさもかたいと言えるようであります。私には残念ながら触媒に対する知識が不足でありますので、このような点も将来もう少し勉強したいと思っております。

機械加工と触媒との関連として、「摩擦によるポリマーの生成」とM.C. Shawによる「機械的活性」の2項目をあげておきます。両者はいずれも金属新生面の露出により、雰囲気中の化学変化が起こる現象でありまして、触媒作用を考えないでは説明できないとされ、これらの現象は潤滑などの研究においてしばしば経験して参りました。

薄膜の一般性とその用途については「金属表面技術」に発表いたしました。<sup>17)</sup> スペースの関係上、詳細は省略いたしますが、薄膜および表面被膜の作り方には各方面に共通性があり、一分野における進歩は他の分野の発展を促しておりますので、関係者は他の分野における発展をもつねに念頭に置いていなければならないということを強調するものであります。

## 2. 摺動加工法

初期の研究はラッピングに関するもので、ラッピングのメカニズムとラップ盤の運動解析に関するもので、その大部分は著書<sup>1)</sup>として、および生研報告<sup>22)</sup>として発表されております。機構に関する研究の成果の一つは、硬質金属のラッピングは微小切削加工であり、この条件が満

たされる限り、砥粒々度を小さくしても図2に示すように加工量はそれほど減少せず、しかも創生される表面あらさは格段に向上することが分かりました。これは非常に単純なことなので、現場ではうまく利用されております。この考えは砥粒は硬質であって微小切削の行われることを前提としておりますが、このとき用いる砥粒は硬質のものでなくともラッピングできることが、最近、電総研の安永暢男君によって実証されました。<sup>59)</sup>この理論は砥粒の種類によっては加工物表面を切削によらない化学変化によって除去することができるということの実証で、切削によらないので加工面に条痕が無く、注目されている新しいラッピング法であります。

微小切削の理論は後に述べます遊離研摩材を使用するバレル研摩に適用されました<sup>28)</sup>。遊離研摩材と工作物との間に相対運動を与えて、工作物表面を研摩する技術をわれわれはバレル研摩と呼んでおりますが、このときも微小刃先の多数ある研摩材が効果を発揮しました。従来この種の加工で平坦度を得るためには微細な砥粒を結合剤によって焼成して研摩材としていましたが、この方法によるときは結合剤のために加工量が低下します。そこで微細な砥粒を結合剤を用いずに焼結によって作る焼結砥粒が効果が有ることが分かりました。適当な添加剤を加えて結晶成長しないように焼結する技術はすでに焼結アルミナ耐火物の研究<sup>60)</sup>において多くの論文が発表されており、たいへん参考になりました。

摩耗において摩耗量はかたさに逆比例するといういわゆるフルシチョフ理論はソ連の時の権力者と同名の学者による発表であったこともあって、その後、広く引用されましたが、われわれのラッピングに関する同一の結果は現象がアブレッシブ摩耗に限定されるとは言え、この研究結果より派生していることで、当時1954年の時点において、外国における発表が困難であったことがよくやまれます。

ラップ盤の運動解析に関する一連の研究は平面ラップ盤の最適条件を求め、その後のラップ盤の設計に指針を与えました。その最適条件の一つは工具(ラップ)と工作物の回転数  $N, N'$  が等しいということで、これも前記の著書および生研報告にまとめられております<sup>1), 22)</sup>。

加工中にラップを修正輪によって修正する方式はわれわれより早く、Crane Packing Co. の Lapmaster において採用されていましたが、われわれはこのラップの摩耗の解析と修正理論とを提案し、精機学会講演会および生産研究<sup>9)</sup>に発表いたしました。図3はその理論を発表したときに使用した図であります。この仕事は武蔵野通研の工務部のグループ、とくに井田一郎・河西敏雄の両君によって引き継がれ、その補正方法が実現され、1978年には宇根篤暢・上野嘉の両君によって、ラップ径1300 mm の大型機において、平面度を計算機制御する装置が

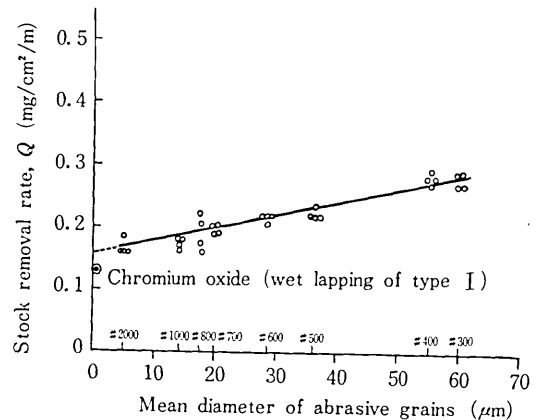


図2 砥粒々度とラップ量との関係<sup>1)</sup>

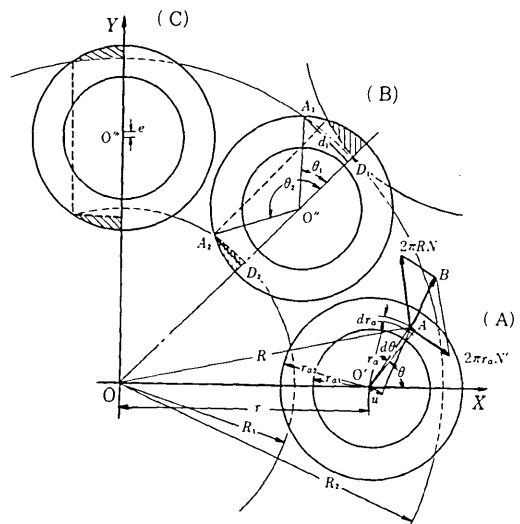


図3 ラップ修正輪の作用と修正機構検討の図<sup>9)</sup>

完成しました<sup>52)</sup>。この制御項目としては、回転速度、修正輪の大きさおよび位置、圧力、偏心荷重などをあげ、ポリシヤ面の形状をオンライン測定するセンサーが出来れば、適応制御が可能となることが指摘されております。また事業所においてはこの修正輪方式は高精度磁気ディスク・LSI用シリコンウエファ・ブロックゲージなど各種高精度部品の最終加工に利用され結実を見ております。

私は初期の研究以来、この方面の直接の仕事からはやや遠ざかっておりましたが、最近、後に述べます日本学術振興会第145委員会を組織して勉強した結果、たとえばシリコンウエファの加工が超LSIの作製の一つのネックであることを知りました。サブミクロンのリソグラフィによって  $\mu\text{m}$  以下のパターン構成が出来ても、もとなるウエファにそのオーダーの歪みやそりがあったならば何にもならないことは当然であります。この方面の精度向上も私の研究のリバイバルとして再開した

い一つの方向であり、またきわめて応用範囲の広いものであります。

そのほか表面研摩の自動化として、中小企業振興事業団の技術開発委員会開発部会の委員長として、全自動バフ研摩機、金属トレー自動研摩機、研摩ベルト自動接合機などを手掛けました。これらの自動機の試作に関与することによって、自動機とくにシーケンス制御の設計およびそのかかえる問題について技術的にも経済的にも勉強するところは多大でありました。

図4に示します洋食器の全自動バフ研摩機は私の関与した装置の中で長さが最も長い全長25mということが印象に残っています。この機械はトランスフォーマシンで別に珍しいものではありませんが、二、三のアイディアが生かされております。すなわち工作物は取付具による搬送を行い、この取付具は当然帰還を必要とするわけですが、この装置では取付具送り機構の戻りを利用して帰還を行っており、前進取付具は帰還待ちの間、機械の後方に待避するという方式をとっております。

金属トレー自動研摩機はバフ研摩機にNCを適用した最初のものとの評価を受けており、楕円およびジグザグの研摩軌跡をNC規正するようになっております。また研摩ベルト自動接合機は1976年度機械振興協会自動化機械開発賞を受賞いたしました。

バレル加工については萩生田善明助手（現講師）の協力により振動バレル内の粒子の運動解析・遠心バレルの理論などについて研究を行い生研報告<sup>23)</sup>に発表いたしました。最近のこの方面の仕事の一つはデバーリング・エンジニアリングとして広い発展の場を見ました。世界的規模ではアメリカのSociety of Manufacturing Engineers (SME) を舞台としてBendix社のL. K. Gillespieとの協力によって、国内的規模としては精機学会を中心とする東芝の高沢孝哉君との協力によってこと数年つづけられております。前者は1975年と77年の2回の国際会議によって、その存在が認められており、

今年(1979年)の秋には第3回国際会議が行われる予定であります。その仕事の一環としてジャイロ研摩装置とバフ研摩装置とを組み合わせた全自動ジャイロ研摩装置は小林久峰君を中心として開発され、広い普及度を示しております。この装置の主体はジャイロ研摩とわれわれが呼んでいる研摩方法であって、研摩材の中で工作物に回転・公転および往復動などの複合運動を行わせ研摩とばり取りとを行う方法であり、ジャイロ研摩で取れないところを他の研摩方法を付加して仕上げるという発想であります。これはデバーリングと理解されている向きもありますが、われわれはsurface conditioning apparatusであって、デバーリングはいわば副次的なメリットと考えております。機械部品に対しこのSurface conditioningを行うことによって、これを用いて組み立てた機械に騒音の低下・寿命の延長などが顕著であることが認識されたことは欣快とするところでありまして、各方面への応用もまた開けるものと確信しております。またバレル研摩は初めは故倉藤尚雄先生との協力により数千円の研究費で開始したものが、このような装置にまで成長したことはよろこびの一つであり、将来の発展を期待するものであります。

### 3. 表面の性質と結晶構造

表面の性質と結晶構造への関心は1950年頃電子顕微鏡と電子回折装置を当時の第二工学部へ導入したときに初まりました。これらの装置の開発に当たられた初代所長、瀬藤象二先生、元所長、谷安正先生のご功績はここで述べるまでもありません。この装置はその後われわれの研究室の表面および薄膜の研究に活用されるとともに所内の共通施設として各種の研究に利用されてきました。導入の当初は電子回折法によって原子配列を知ることができれば、表面のかかえている問題の数多くが解決するものと期待に胸をはずませていたのですが、現実にはそれほど甘いものでないことが分かりました。レポートにあ

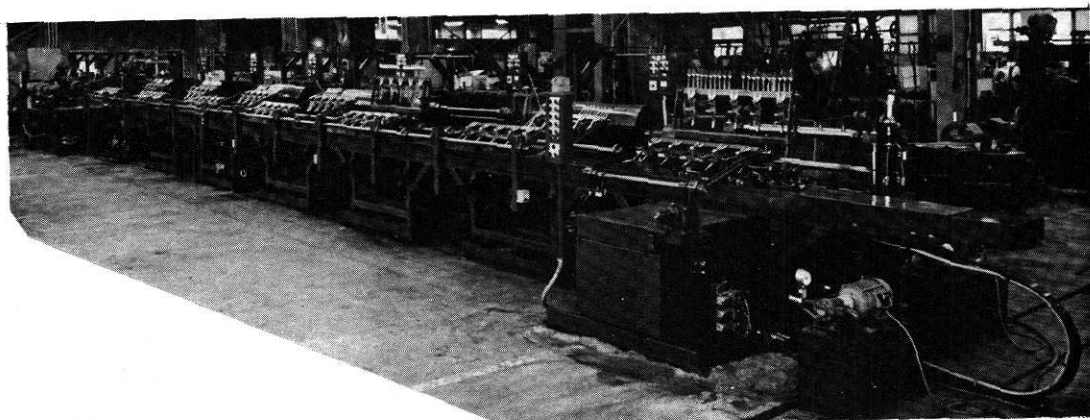


図4 洋食器の全自動研摩機、(株)振興製作所提供

る美しい電子回折模様は電子回折像の出やすいサンプルであったにすぎないといっても過言でなかったであります。加工面はもちろん実用的な表面はアモルファスの表面がいかに多いかを知らされました。たとえば精密加工面、摩耗面、クロメート、りん酸塩処理、陽極酸化低温腐食など低温で反応した面は結晶性を持たないことが分かりました。アモルファス物質の研究は最近にわかに脚光を浴びてきましたが、電顕はもとより、X線・電子回折などでアモルファスの本性をさぐることは、たいそう困難なことと思われまます。

電子回折のプロパーの仕事としては、精密機械加工面および摩耗面のアモルファス層の特性<sup>19)</sup>、Crめっき面の光沢と(111)配向との関係<sup>8)</sup>、Crの電着条件による方位配列および結晶構造の変化<sup>8)</sup>、MoS<sub>2</sub>の二重電子回折、プラスチックへの電着の密着機構<sup>26)</sup>、MoS<sub>2</sub>スパッタ膜の配向性<sup>42) 44)</sup>など多数があります。

#### 4. 薄膜作製法の研究

薄膜に関する関心はやはり電子顕微鏡および電子回折の研究より始まりました。走査型電子顕微鏡の普及するまで、電子顕微鏡の王座を占めていた透過型電子顕微鏡はレプリカ法を除いては薄膜以外を研究の対象とすることが困難でありました。そして薄膜も前記のように数多くの利用の途を得ましたので、これらを結合させる研究が数多く行われたのは当然のなりゆきであります。

薄膜に関する研究のうち、主要なものの一つは、荻生田助手の協力によって行われましたABSプラスチック上への電着膜の密着機構の研究であります。これは無電解電着膜を中間膜としてプラスチック上へ電着する手法であり、このような電着層の密着性は機械的な要因が大きいというのがその結論の主眼であります<sup>26)</sup>。しかしこれは化学的な要素を全く無視したわけではなく、化学的な要素を考えなければ説明できないことがたくさんあります。たとえば電着後数日経過すると密着強度が上昇するというような点はその一例です。

図5は得られた結果の一例を示すもので<sup>26)</sup>、エッチングが適正のときのみ密着強度の高いことが分かります。このような各種のエッチング面に対し、10分間Cuを無電解電着したときの断面を図6に示します。エッチング液濃度が適正で50ないし60%のとき、ブタジエン部分の溶出によりアンカーリングが十分であって密着強度が上昇しており、濃度の低いときはブタジエン部分の溶出が十分でなく、濃度の高いときは全体が一様に溶出して、いずれの場合もアンカーリングが十分でなく、密着強度の弱いことが判明しました。

上記の説はその後、プラスチックへの電着の密着性に対するMechanical theoryとしてしばしば引用されてきました。われわれとしてはとくにこの説のオリジナリ

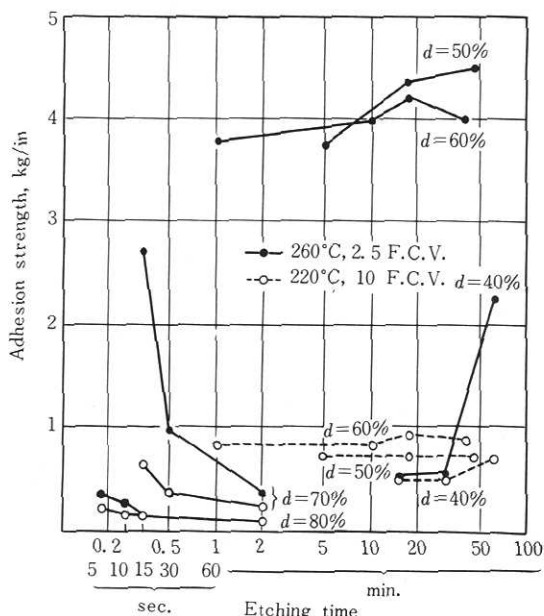


図5 エッチング液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)濃度と無電解銅の密着強度との関係

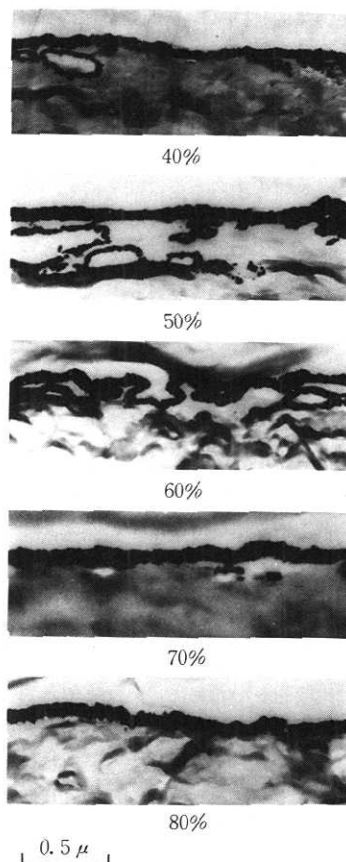


図6 エッチング液濃度と表面への析出金属のアンカーリングとの関係

ティを主張したわけではなかったのですが、ドイツから「この説の発表は自分の方が先である」という抗議と文献別刷が送られてきて、オリジナルな仕事に対するきびしさを痛感いたしました。

次に薄膜作製法の一環として、試作した高周波バイアスパッタ装置について述べたいと思います。構造敏感な材料の薄膜を工業的に利用するには、多くの化合物の膜作りが必要であり、またその成分を正しく規正する必要があります。導体のみでなく絶縁体の膜も作製できる高周波スパッタ装置はその解の一つと考えます。しかし出来た膜の成分はターゲットと同一でなく、スパッタ条件によっていろいろ成分比のちがった膜ができます。すなわち基板（試料）側にもバイアス電圧を加えることによって任意の成分の膜ができることが分かっておりますので、われわれは高周波バイアスパッタ装置を試作しGdCo 磁性膜の作製を行いました。

GdCo 薄膜は物性面ではアモルファスであるにもかかわらず垂直磁気異方性を持つこと、応用面では磁気バブルメモリの材料として、機械部分を使用しない大容量メモリへの期待から多くの研究が行われ、また続けられてゆくことと思います。われわれもスパッタリングの第2の応用としてこれに挑戦いたしました（第1の応用は後に述べますMoS<sub>2</sub> 潤滑膜に対する応用であります）。

スパッタリング装置は大学院学生、阿部章男君を中心とする多くの人の協力によって1976年度に完成しました。バイアスは高周波バイアスとし、図7にありますように単一電源方式を採用し、結合コンデンサーによって電力分配を行い、バイアス電圧を供給する方式を採用しました。この方式のオリジナルな文献は、IBMのものがありますが<sup>53)</sup>、回路の詳細は不明でありましたが、阿部君によって回路設計と組み立てが行われ、非常にうまく作動することが分かりました。日本で一般に行われている二電源方式あるいは直流バイアス方式より、種々の点ですぐれていることを確信しております。

そのほかこのスパッタ装置はいろいろな特徴がありますが、その最大のものは清浄度であります。これも後に述べますMoS<sub>2</sub> 清浄面の摩擦の経験やこの以前の電子顕微鏡における研究からも、このような構造敏感な材料に対する汚染の影響の重要さは身にしみておりました。またスパッタリングはグロー放電を用いている関係上その作動圧力は比較的高いために、いままでは真真空度に対してそれほど配慮が払われていなかったのが実情でありましたが、われわれは比較的小さな装置に1600l/secという不似合に大きな拡散ポンプを使い、しかもArガス流量を多くするという手法によって初期表面およびスパッタ中の表面の清浄度に注意を払いました。

以上のような配慮の結果、垂直磁気異方性を有する成分の決まった膜は百発百中にてできるようになりました。

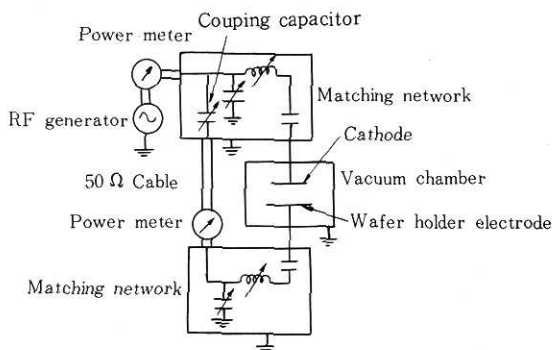


図7 試作したスパッタ装置の回路概要図<sup>53)</sup>

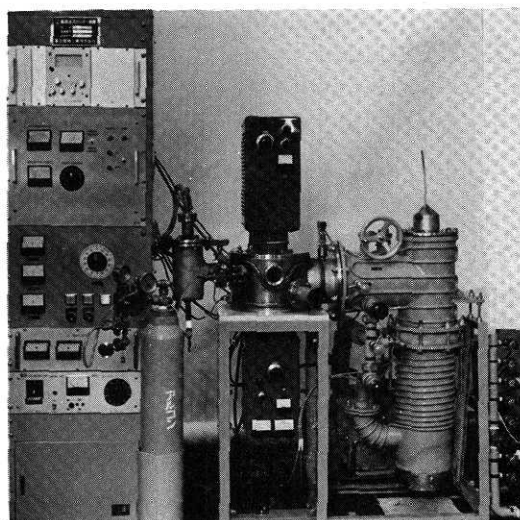


図8 試作したスパッタ装置の写真

たとえばバイアス電圧をかえたときの組成の変化の一例は図9に示します。この試料の作製用ターゲットの外周部の分析結果はGd<sub>9.1</sub>Co<sub>80.5</sub>Mo<sub>10.4</sub>のもので、ゼロバイアス時におけるスパッタリングにおいてGdおよびMoの増加していることが判明いたします。そのほかバイアスを加えることによって膜純化の効果があり、図10に示すように酸化物の減少が著しいことがわかりました。したがって保磁力は減少し、磁気バブル用の材料に一步近づいたこととなります。図11にその結果を示します。

これらの膜についてはいろいろの用途が考えられますが、磁気バブル材料として理想的なGdCo膜に比べて保磁力のやや高い傾向がありますが、さらに高純度のホットプレスターゲットが得られれば、実用化が十分期待できるものと考えます。GdCo系薄膜は現在磁気バブル素子として試用されておりますが、ガラス基板上にスパッタによって作ることができるなどガーネットに比べて安価に製造できる利点はありますが、モビリティなどの点で劣るので実用になっておりません。システム全体の価格に比べれば、素子の価格はさほど大きな比率を占める



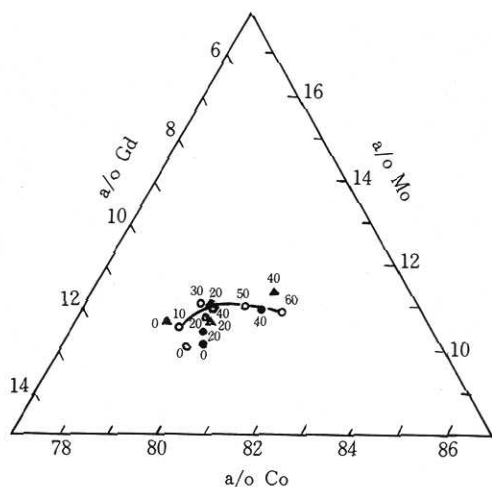


図9 組成のバイアス電圧依存性 (ホットプレス GdCoMo ターゲットで作製した薄膜の組成)

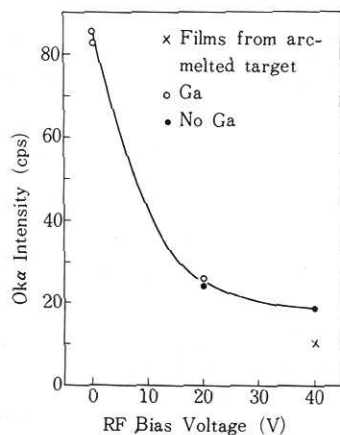


図10 バイアス電圧による膜純化の効果

わけではなく、少しくらい高価でも安定した性能のものが選ばれるわけでありまして、この点が稀土類元素と3d遷移金属とのアモルファス薄膜磁気バブル材料のかかえる問題点があると思います。

後に述べます表面分析とも関連がありますが、表面層より一層ずつはぎとってゆくことのできるイオンエッチングはエレクトロニクス素子のドライエッチングのほか一般材料の微細加工として将来が期待されます。このような目的のためにイオンエッチング装置を増沢隆久助教授と阿部君との協力により設置いたしました。今後の進展を期待します。

薄膜の機械要素への応用をめざした付着加工は私の提案するものであります。エレクトロニクス素子の製造が薄膜構成・拡散・イオン注入など付加による機能付与の作業が多いのに対し、機械加工は除去による作業が多めに多く、付加作業の少ないのが目立ちます。もちろん表面処理などは行われてきましたが、必ずしも十分とは

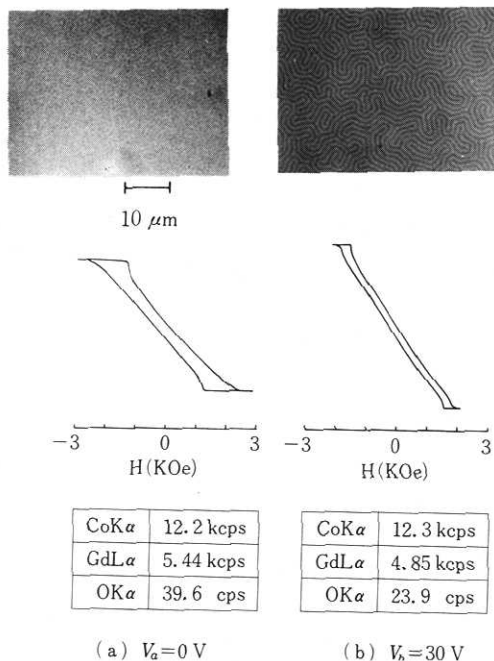


図11 バイアス電圧による膜純化効果と磁性

言えないように考えます。表面処理の効果の一例としては、切削工具表面にきわめてうすいコーティングをほどこすことによって寿命が驚くほど延びたという例はあまりにも有名であり、また予想外でもあります。このような応用はまだ多いと考えます。

さらにこのような付加加工によって定寸まで出来ればまさに鬼に金棒と称すべきであります。この方式の利点は機素の摩耗が起こったときに、前と同じ付加加工によってこれを修復できること、本体は安価な材料を用いればよく、高級な材料の使用が少なくて済み、省資源上有利である、などの点であります。このような定寸表面処理のころみは現実的に行われており、岡本重威君の定寸CVD<sup>85)</sup>、Micromatic社のホーニングと電着との併用<sup>86)</sup>などがこれであって、注目もし試みてもみたい新技術であります。もちろん定寸にいたらないでも、たとえばスパッタリングなどの方法によって高耐摩性被膜ができれば、それだけでも工業的效果は大きいものと考えます。

##### 5. 薄膜の疲れき裂

上記の金属を電着したプラスチックの機械的性質をいろいろしらべているうちに、疲れ試験中に面白いことが見つかりました。繰返し曲げによる疲れ試験は最初、密着強さの測定を目的として始めたのですが、曲げ疲労によっては剥離は起こらず、我々が均一分布き裂と呼んでいる無数のき裂が同時に発生することが分かりました。またこのき裂は発生過程・生長過程を順次追跡することができます。また単結晶薄膜では当然のことながら方位

依存性がきわめて顕著であります。図12は多結晶の場合における繰り返し曲げと繰り返しねじりのとき発生する均一分布き裂の写真であり、最大せん断応力方向に発生していることが分かります。

単結晶薄膜におきましては方位によっていろいろな形態をみせます。代表的なき裂の例を二、三示します。電着におけるEpitaxyは蒸着したEpitaxy膜に対し微小電流で電析を行って得られるもので、電流値によって表面の形態が異なり、電流が大きくなると多結晶になります。このような電着によるEpitaxyの研究または単結晶の作製はBell Tel. Labでもやっております<sup>59)</sup>、アメリカの技術の広さに感心したのですが、Bellの用途は今もって分かりません。

Schmidt因子が等しくて、試験面とすべり面との交線が交叉する場合は図13のように理論どおりの対称の分布き裂が出現します。二つのすべり面のSchmidt因子の違う場合には主き裂と副き裂とが出現し、主き裂も直線状にはなりません。また極端な場合、Cottrellの不動転位の条件を満足する場合、非常に苛酷な条件でもき裂の発生しないことがあります。このようなき裂の詳細については精密機械誌に発表いたしました<sup>16)</sup>。

## 6. 表面分析装置

表面分析では申請研究費を頂きまして、表層構造解析装置としてマイクロオージェ・SIMS装置を生研に設置することができましたことをご報告いたします。表面分析装置は良く知られているように数多くの装置が開発されており、これらのうちで何を選ぶかは議論の中心でありましたがわれわれの研究費については、多くの人による慎重な審議の結果マイクロオージェ・SIMS装置を生研に設置することに決定し、その設置を終わりました。

表面における単原子ないし数原子の分析が可能であるならば、逆に内部の分析は不可能なわけでこれを克服するのにいろいろの方法があると思いますが、イオンによって表面より単原子ずつはがしてゆく方法、斜切断などの方法を検討いたしました。前者の方法において、表面よりはがしてゆく原子の質量分析を行えば、はがれた原子の分析が可能であり、別の表面微細分析(マイクロオージェ分析)の手法を付加すれば残った表面の分析が可能であるわけでありまして、このような構想によって作製いたしましたのが、マイクロオージェ・SIMS装置であります。この装置はさらに汎用性をもたせるため、比較的広い予備室を設けて高真空中の試料破断、化学反応、場合によっては膜作りなども行い、そのまま空気にふれないように試料室へ送り込んで分析できるような配慮も加えてあります。この構成は図15に、写真は図16に示します。またデータ処理のコンピュータにはヒューレットパカード社製9825Aを使用し、図17に示すように各

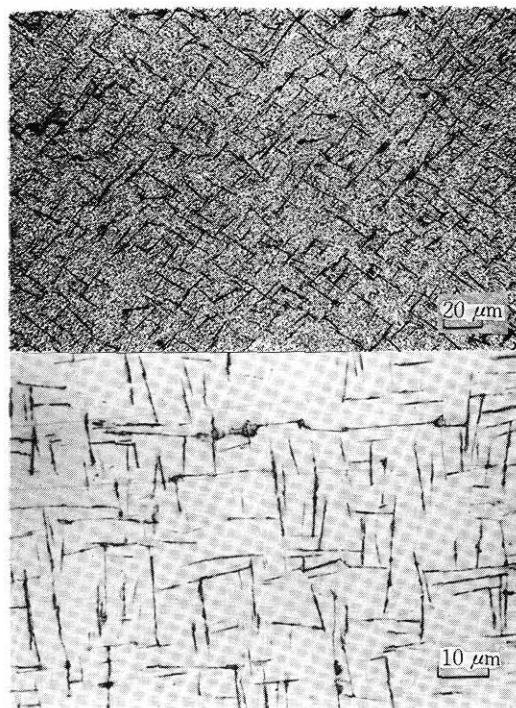


図12 均一分布き裂の例 上、繰り返し曲げ、下、繰り返しねじり。

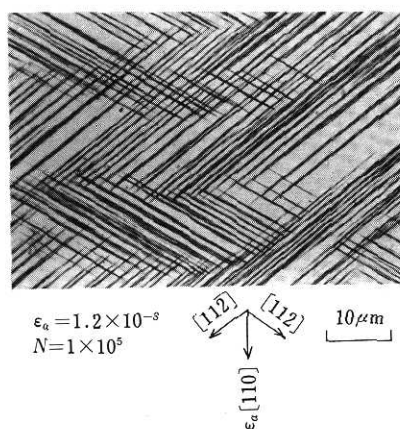


図13 対称な2方面の分布き裂の出現する例  
(110)面[110]応力軸

種のデータ処理が可能のように配慮されております。

この装置は設置後まだ日も浅いのですが、製作の過程において、私のもとでMoS<sub>2</sub>の吸着サイトの違い(後述)、Gd-Co系磁性膜のオージェおよびSIMSによる研究、本間禎一助教授による酸化膜の厚さ方向分析、酸化によるオージェ記録の変化、石田洋一助教授の粒界拡散の研究など多くの成果をあげ、将来の発展を期待します。

生研においては歴代所長のご努力によりコンピュータは比較的整備されていましたが、同じ共通施設のうちの表面分析装置は、よそより大きく遅れをとっております。



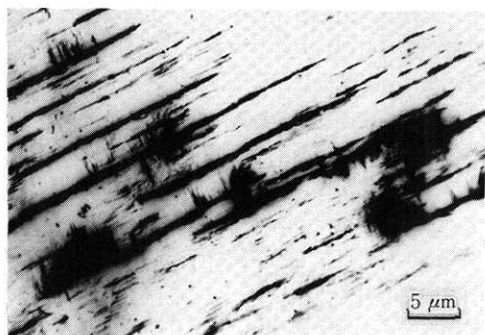


図14 非対称なき裂の一例 (001)面-[210]応力軸  
 $\varepsilon = 1.35 \times 10^{-3}$   $N = 1.5 \times 10^5$

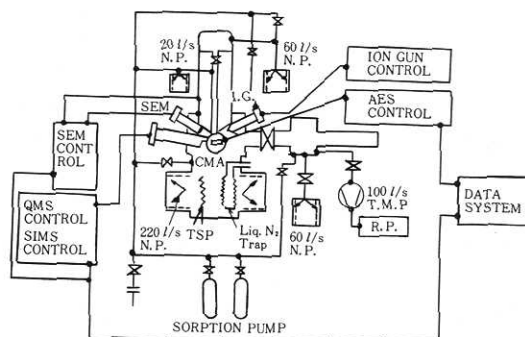


図15 試作したマイクロオーグジュSIMS装置の構成図

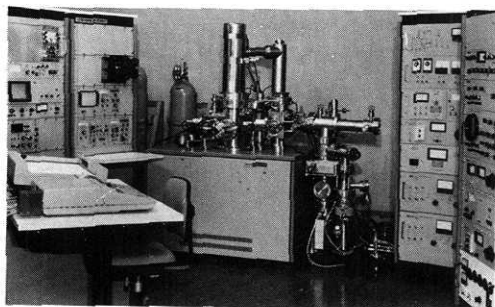


図16 同上の写真

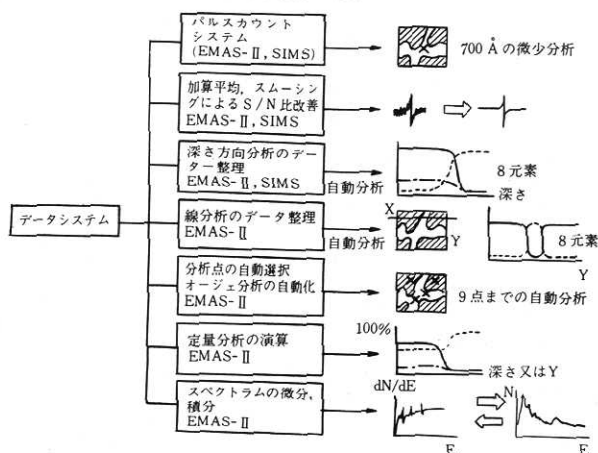


図17 データ処理システム

たが、昨年(1977年)度のエネルギー分散X線分析装置付高分解能走査電顕およびX線マイクロアナライザー、今年度のこの装置によって表面分析装置においても一段の進展を見ましたことはご同慶にたえません。

ほかにこれに付随して生研独自の研究の進展のために、ビームブランキング装置および試料冷却装置付で、チャンネルングパターン撮影のできる走査電顕も設置しました。たとえばチャンネルングパターンにおける石田先生の業績はきわめて著名であり、像そのものはきわめて分かりにくい擬菊池線と呼ばれる回折像ですが、石田先生のもとでこれらの像をコンピューターで解析する方法を完成され、したがってSEM像内における各結晶粒の方位解析が可能なかたで、先生の提唱されるスパッタリングの方位依存性が一度のスパッタで分かるなどたいへん面白いアイデアと思います。またCzichosによる転位密度がパターンの幅から求められるという報告も興味があり<sup>61)</sup>われわれは変形による結晶方位の変化、後に出て来ます電着条件による電着単結晶より多結晶へのうつりかわりの方位研究など新しい仕事ができるものと考えております。また、このSEM付属の試料冷却・ビームブランキング機構は半導体物性の測定に利用できるようになっております。

## 7. 学振第145委員会

以上の諸研究が我々の提唱するサブミクロン技術に対する我々の貢献であります。最近この技術は超LSIがNational Projectとして推進されるようになり、ますます重要性が増してきました。この開発には広い分野の共同が必要であることが叫ばれながら、その態勢は必ずしも十分ではありませんでした。我々はその現状をふまえて、日本学術振興会に第145委員会を設けて、「結晶加工と評価技術」に関する研究会を開催することにいたしました。

現在、委員としては学界・官界より21名、全エレクトロニクス業会より38社、39名の参加を得て、文字どおり全国的な規模としての活動を行っております<sup>54)</sup>。研究会としては、

- 第1回 電子工業と形状測定 (開催日 1977.12.16)
  - 第2回 超精密加工への挑戦 (同 1978.2.3)
  - 第3回 結晶欠陥と素子技術 (同 1978.6.15~16)
  - 第4回 電子工業における薄膜評価・制御技術 (同 1978.8.31)
  - 第5回 表面分析の最近の進歩と半導体素子への応用 (同 1978.12.4~5)
  - 第6回 電子ビームリソグラフィ (同 1979.3.19)
- などが開催されました。

この方向の仕事としては中川助教授との共同による砥粒含有鉄粉ラップのほか多刃スライシング機械、イオ

ソエッチング機械などの進展を計画しております。

## 8. トライボロジーに関する研究

トライボロジーとは表面および薄膜工学のうちの摩擦・摩耗・潤滑など固体接触に関連のある分野の総称であります。この方面で私共は極圧添加剤の作用機構・潤滑・潤滑の研究・固体潤滑剤に関する研究などの分野の仕事をやってきました。この仕事の一部は鉄と極圧添加剤との反応を想定して丹念に極圧性と反応生成物との関係を調べたものであります。当時、われわれの手許には電子回折しか適確な研究手段を持たなかったのですが、スタティカルな場合は別として摩擦状態における生成物はきわめて複雑であることが分かりました。今ではEPMAやESCAなどの手法が使えるので、このような仕事はもっと楽になったと思います。

摩耗試験は元来摩耗しにくい材料を摩耗させねばならぬ必要上その実験は根気を要する仕事として知られています。そのために一般には乾燥状態において摩耗試験を行い、潤滑状態における摩耗はその困難さから行われていませんでした。もちろん乾燥状態における摩耗が意義が少ないというのではなく、潤滑状態における摩耗と深い関連性があり、その関連を究明することも潤滑のメカニズムを知る上で重要なことであります。しかし、潤滑剤なしで使われる摺動部分は皆無と言って差し支えないと思いますので、潤滑状態における摩耗の重要性は言をまちません。我々はあえてこれに挑戦いたしました<sup>10)</sup>。得られた結果の一例は図18に示すとおりであり、これはリングとピンとの摩耗結果を示し、点線はリング、実線はピンの摩擦進行曲線であり、P-5、P-6はバイト仕上に対するもの、P-7、P-8はグラインダー仕上に対するもの、B-3、B-4はバイト仕上のピン、S-2、G-2はそれぞれグラインダー仕上げのピンの摩耗であり、明らかに仕上程度の良い方が摩耗が少ないことが分かります。

この理由は両者の間の接触電気抵抗を測定することによって良く判明すると思います。すなわち、図19に示す

とおり面あらさのあらいときには、長期にわたって金属間接触が起こるのに対し、グラインダ仕上ではきわめて急速に流体潤滑状態になっていることが分かります。流体潤滑状態を構成させることが摩耗減少の最良の方法であり、流体潤滑状態か境界潤滑状態かの検出には接触電気抵抗の測定が偉力を発揮することが結論されます。また鋳鉄粉そのまま、またはこれに黒鉛粉末を加えて焼結した軸受材料の耐摩耗性に関する中川助教授との共同研究があります<sup>43)</sup>。

摩耗に対する国際協力はアメリカ機械学会(ASME)を母体として、2年ごとに摩耗に関する国際会議を開催しており、Michigan大学のProf. LudemaをOrganizing Chairmanとして、私はOrganizing Committee Memberを委託され、今年(1979年)も4月14日よりMichigan州Dearbornで開かれる国際会議に出席する予定であり、第3回は1981年Hawaii(後にSan Franciscoに変更)において、日米共催の形で行う予定で、私はVice Chairmanに選出されました。

固体潤滑の研究も我々の力を入れた仕事の一つであります。そもそも固体潤滑は宇宙空間や原子炉におけるような極限状態であって油の使えないところの潤滑用として主として米国で開発された技術であります。一般の民生用として油の使えるところはその効果はあまり期待さ

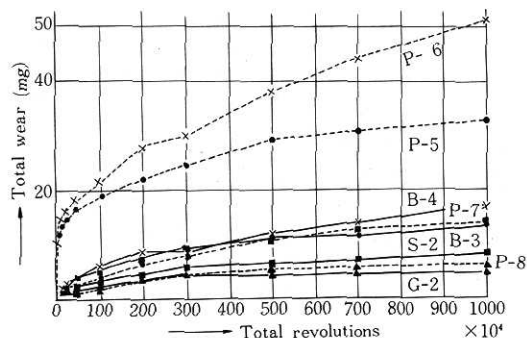


図18 仕上程度の異なったピンによる摩耗曲線の相違

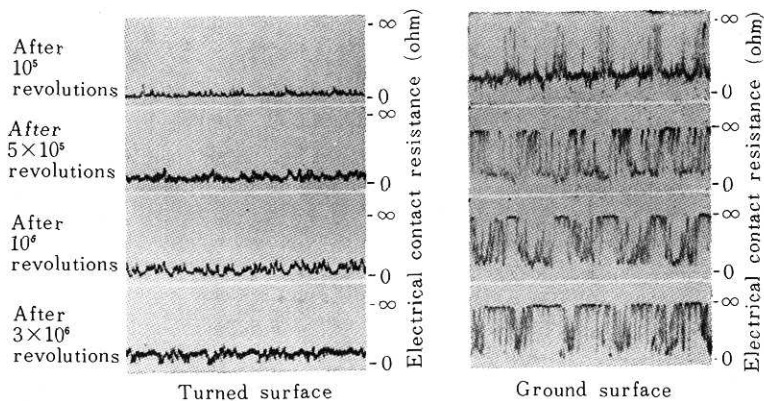


図19 上記摩耗試験における接触電気抵抗の比較

れていないのですが、それでも最近はいくつかの用途が開発されております。

宇宙空間用として使用する以上、その開発はNASAが中心となっていたことは当然のこと、実用面については莫大な開発費が投ぜられ、たとえば  $10^{-10}$  Torr の真空中で一年間ベアリングを回わしたけれども異常がなかったというようなレポートが多数刊行されましたが、基礎面については種々の穴のあることを知りました。たとえば図20の左図のように  $\text{MoS}_2$  の摩擦係数  $f$  は超高真空中において最も低く、気体を吸着することによって上昇するという定説もその一つであります。

この定説に対する疑問は私の1962年から63年にかけてのCambridge大学留学中にDr. Bowden および Dr. Tabor によっても指摘されましたが、大学院学生の星本健一君および金沢大学より内地留学生としてわれわれの研究室にいられた内山吉隆君を中心とする広汎な実験においては、やはり左図の定説どおりの結果を得て<sup>30), 63)</sup>、われわれも左図が正しいと思い初めました。しかし、機械技術研究所の津谷裕子技官は清浄面の作製に多大な労力を払った結果<sup>62)</sup>、右図のように  $\text{MoS}_2$  の  $f$  は本質的には低いけれども、清浄面において最低ではなく、一定量の気体を吸着することによって最低値を示すということを提唱されました。大学院学生、中川多津夫君は前記星本・内山両君の後をうけてこの問題に取り組み、真空ポンプ能力向上とアセトン内における電気泳動電着によって被膜を作ることによって清浄面を得て、確かに右図の方が正しいことを実証いたしました。そしてPolanyiの吸着ポテンシャルで整理すると多くの気体に対する結果を良く整理できることを結論づけました<sup>36), 41)</sup>。

このことは  $\text{MoS}_2$  潤滑において、一定層の凝縮膜の出来たときに摩擦が最低になるということで、固体潤滑といってもやはり液体の助けをかりなければ最低摩擦係数

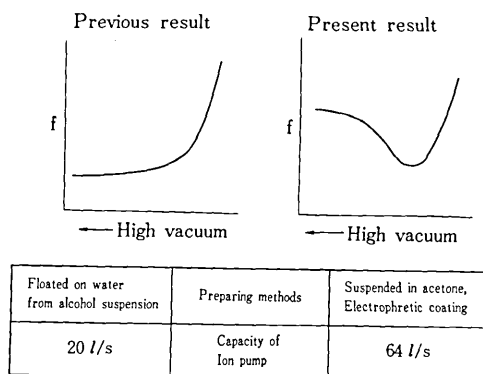


図20  $\text{MoS}_2$  の清浄面の雰囲気特性に対する従来の説（左図）と我々の結果（右図）との違いおよび我々の実験においてこのような差の生じた条件の相違。

が得られないことが分かりました。

層状固体潤滑剤におけるへき開面とエッジとの摩擦特性の違いも興味ある研究題目の一つであります。この問題に対し、我々はいくつかの仮定をたてて考えておりましたが、気体吸着による摩擦係数に影響を及ぼすのはエッジであり、へき開面は影響されないことが分かりました。図21はへき開面とエッジとの摩擦係数に及ぼす気体吸着の影響であり、同じ気体を吸着させても（実験例はプロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  の場合を例示します）、その摩擦特性は著しく違っております。上図はへき開面に対する結果であり、ほとんど気体吸着の影響を受けません。少し吸着の影響のあるのは、へき開面における摩擦であっても摩耗によってエッジの露出はまぬかれず、エッジの影響が入ったものと理解しております。下図はいままでずっと行ってきた粉体に対する結果であり、吸着の影響が顕著であります。エッジだけの実験も行ってみました。が、全体的な傾向は粉体と大差ないことが分かりましたので、粉体の結果で代用しておきます。

表面のオーグジュ電子分析を行うことによってこれらの表面の吸着特性の違いが分かるかどうか検討しました。標識となる元素の必要なこと、固有の元素と識別して検出できることなどの条件から、いまだ摩擦特性の研究に利用した化合物が使用できないので、吸着化合物としては  $n$  アミルアミン  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  を使用しました。前記の吸着ポテンシャルの理論よりみて、アミンを使用

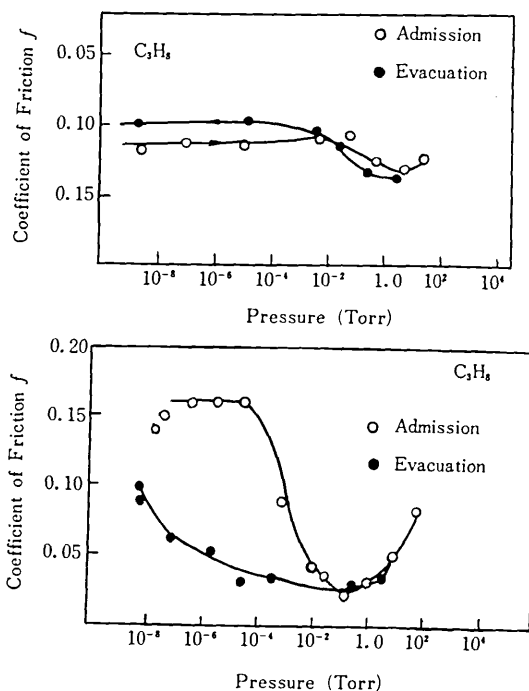


図21 へき開面とエッジとの摩擦特性に及ぼす気体吸着の影響

しても十分結論が得られるものと推定いたします。また吸着時間が短いと、吸着化合物の検出が困難なので、吸着時間を16時間にとっております。

吸着表面のオージェ電子分析記録からはいずれもCとNとが検出され、エッジの方が吸着量が多いことが分かります。これを2分間イオンエッチングするといずれの場合にもNはほとんど検出されず、Cのみが残っております。CとMoとのピーク高さの比C/Moのエッチング時間による変化を示したのが、図22であり、Cの初期吸着量の違い、エッチングによるその減少の傾向などが判明いたします。

以上のような結果から、へき開面とエッジとの摩擦特性に及ぼす吸着物質の影響はその吸着量にあり、へき開面への吸着量は少なく、またきわめて離脱しやすく、エッジ面はこの逆であることが分かりました。

MoS<sub>2</sub>のスパッタ膜も興味ある研究課題の一つであります。これによってスパッタリングによる耐摩耗性または潤滑被膜の作製という名題の将来を占うこともできるからであります。我々のMoS<sub>2</sub>スパッタ膜は清浄物質という見地から、スパッタ膜も前記の清浄にした粉体と同じ真空中摩擦特性および雰囲気特性のあることを確かめまして、図20の右図の正しいもう一つの証拠を得ました。MoS<sub>2</sub>についてはバイアスパッタはあまり効果がありませんでした。バイアスをかけることによってSが失われ、潤滑特性が悪化します。可能な改善策はSの雰囲気中でのいわゆる反応性スパッタリングであります。いまだ試みておりません。また最近の津谷技官の研究室におけるMoS<sub>2</sub>スパッタリングの結果よりさらに興味深い

結果が得られており<sup>64)</sup>、スパッタリングの複雑性がうかがわれるとともに将来が期待されます。

固体潤滑に対する国際および国内協力事業としては、我々の主導のもとに日本潤滑学会に固体潤滑に関する研究委員会を設け10年近い活動を続けております。その成果として日本潤滑学会誌「潤滑」における連続2号の特集号<sup>56)</sup>、1975年日本における固体潤滑国際シンポジウム<sup>57)</sup>、固体潤滑ハンドブックの出版<sup>58)</sup>、1978年Denver第2回固体潤滑国際会議へ日本より15名の参加などがあり、今なお研究委員会が続けられております。この国際および国内協力を含むMoS<sub>2</sub>の研究に対しては、前記津谷裕子技官を初めとする前記委員会のメンバーおよびMoS<sub>2</sub>懇話会のメンバーの協力によるところが大きく、深甚なる謝意を表するものであります。

以上、表面および薄膜工学を中心に我々の歩んできた道と私なりの将来の展望をお聞きいただきました。一つの山を登りつめれば、前方にはさらに高い山が聳えているのは研究の常でありましょうか。私は十数日の後に停年を迎えますが、私が今日ありますのも皆様方を中心とする多くの方々の暖かいご庇護とご指導・ご鞭撻の賜であると深く感謝いたしております。私は昭和17年3月に東京大学を卒業すべきところ、37年間の留年の後、今ようやく卒業できますので、まだ仕事はこれからであると思っております。日暮れて道遠しの感はありますが、どうか研究の面においては今までどおり前途を照らす光となって末長くご助言とご協力をお願いいたしたく存じます。ご清聴を感謝します。

(1979年6月16日受理)

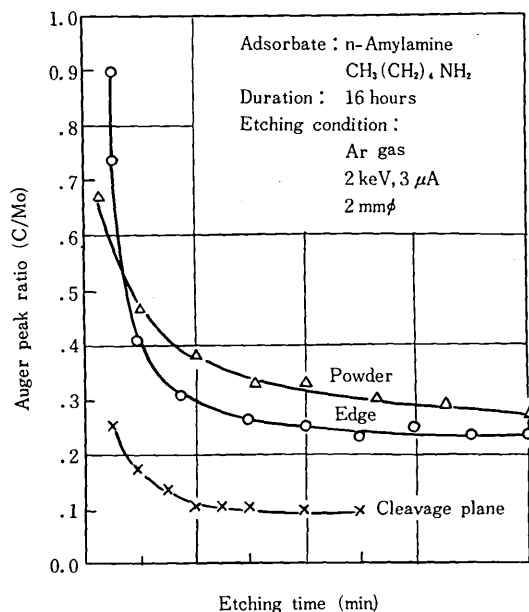


図22 吸着表面のCのピーク高さのエッチングによる減少

## 発表論文

### (I) 著書

- 1) 松永正久「ラッピング」誠文堂新光社、1957.
- 2) 松永正久編「バレル仕上法」同上、1959.
- 3) 松永正久「表面測定」同上、1962.
- 4) 松永正久編「バレル研摩法」日刊工業新聞社、1964.
- 5) 松永正久編「表面研摩法」朝倉書店、1968.
- 6) 松永正久・井田一郎、「表面の構造」(一部執筆)朝倉書店、1971.

### (II) 邦文学会誌などに発表したもの(Iと重複分を除く)

- 8) 松永正久・萩生田善明、「クローム鍍金面の光沢と結晶構造、IおよびII」精密機械 **21**, 12, 455, 1955, **22**, 2, 67, 1956.
- 9) 松永正久「平面ラッピングにおけるラップ修正輪の運動」生産研究, **9**, 4, 134, 1957.
- 10) 松永正久・伊藤義典「摩耗試験における接触電気抵抗測定の意義」生産研究, **9**, 8, 309, 1957.
- 11) 松永正久「レンズ研摩機の運動」カメラ工業技術研究組合研究報告, **25**, 10, 1, 1959, **35**, 5, 1, 1960.

- 12) 松永正久・竹中規雄・鳴沢勇平・内藤敏「四球試験にける球材質の影響」精密機械, **27**, 11, 742, 1961.
- 13) 松永正久「潤滑油と金属との反応とその測定」塑性と加工 **3**, 13, 161, 1962.
- 14) 松永正久「付着加工の提案」高精度, **7**, 2, 18, 1977.
- 15) 阿部章男・松永正久「高周波バイアスパッタリングによる非晶質 Gd-Co 膜の特性」第1回日本応用磁気学会学術講演論文集, 43, 1977.
- 16) 萩生田善明・松永正久「電着銅単結晶薄膜の疲れき裂に関する研究」精密機械, **44**, 2, 211, 1978.
- 17) 松永正久「サブミクロン技術について」金属表面技術, **29**, 6, 278, 1978.
- (Ⅲ) 英文による学会誌又は国際会議への発表
- 18) M. Matsunaga and S. Yamasaki, "Inexpensive Method of Measuring Surface Finish", Rev. of Scientific Instruments, **25**, 12, 1221, 1954.
- 19) M. Matsunaga, "Studies on Surface Layer of Polished Metals by Means of Electron Diffraction and by Electrical Contact Resistance Measurements", Report of Institute of Industrial Science, **7**, 5, 225, 1958.
- 20) M. Matsunaga, "The Structure of Electro-deposited Chromium", Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res., **54**, 177, 1960.
- 21) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Vibratory Finishing-Fundamental Research, I and II", Metal Finishing, **63**, 9, 52, and **63**, 10, 88, 1965.
- 22) M. Matsunaga, "Fundamental Studies on Lapping", Report of Inst. Ind. Sci., **16**, 2, 100, 1966.
- 23) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Researches on Barrel Finishing, *ibid*, **17**, 4, 1966.
- 24) M. Matsunaga, "Theory and Experiments on Centrifugal Barrel Finishing", Intl. Jour. Production Research, **5**, 4, 275, 1967.
- 25) M. Matsunaga and Y. Ito, "Application of Electrical Contact Resistance Measurements on Studies of Friction and Wear", Bulletin of Japan Soc. Precision Engg., **2**, 3, 222, 1967.
- 26) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Adhesion of Electrodeposits to Plastics, An Electron Microscopic Investigation", Metal Finishing, **66**, 11, 80, 1968.
- 27) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Mechanical Properties of Electroplated ABS Plastics", Metal Finishing, **69**, 4, 36, 1971.
- 28) M. Matsunaga, "Microcrystalline Abrasive Media for Mass Finishing", Metal Finishing, **69**, 5, 97, 1971.
- 29) M. Matsunaga and Y. Naito, "Thermo-stimulated Electron Emission from Sandblasted Metals", Bull. of Japan Soc. of Precision Engg., **5**, 3, 63, 1971.
- 30) M. Matsunaga, K. Hoshimoto and Y. Uchiyama, "Frictional Behaviour of Molybdenum Disulfide in High Vacuum", Wear, **22**, 185, 1972.
- 31) H. Miyamoto, M. Matsunaga, N. Chiba Y. Hagiuda, "Study of Fatigue Damage by the Surface Observation of Electrodeposited Copper Crystals", Dritte Intl. Tag. Bruch, München, III, 232, 1973.
- 32) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Fatigue Damage on Electroplated ABS Plastics", Proc. 8th Congress of INTERFINISH, Forster-Verlag, 377, 1973.
- 33) Y. Tsuya, H. Shimura and M. Matsunaga, "A Study on Metal-Base Self-Lubricating Composites Containing Tungsten Disulfide", Lubrication Engg., **29**, 11, 498, 1973.
- 34) M. Matsunaga, "A Review on the Studies of Physical Properties on Damaged Surface Layer in Japan", Proc., Intl. Conf. Production Engg. II, 120, 1974.
- 35) M. Matsunaga, "Automation in Buffing and Barrel Finishing", Soc. Manufacturing Engg., MR75 - 481, 1975.
- 36) M. Matsunaga and Tatsuo Nakagawa, "Effect of Various Vapors on Coefficient of Friction of Molybdenum Disulfide", ASLE Trans., **19**, 3, 216, 1976.
- 37) M. Matsunaga and K. Hoshimoto, "Frictional Behaviour of Molybdenum Disulfide in High Vacuum", Wear, **38**, 271, 1976.
- 38) M. Matsunaga, Y. Ito and H. Kobayashi, "Wear Test by a Centrifugal Barrel Finishing Machines", Proc. 1st Intl. Conf. on Wear of Materials, ASME, 177, 1977.
- 39) H. Kobayashi, F. Kobayashi, Jr. and M. Matsunaga, Deburring and Finishing by Recipro-Finishing and Gyro-Finishing Machines", SME Tech. Pap. MR77-464, 1977.
- 40) M. Matsunaga and Y. Hagiuda, "Fatigue Cracks in Electrodeposited Copper Single Crystal", Collected Abstracts, Intl. Conf. on Solid Film and Surface, B. 98, Japan Soc. Appl. Phys.
- 41) M. Matsunaga, Y. Hagiuda and Tatsuo Nakagawa, "The Effect of Organic Compounds on the Coefficient of Friction of Clean Molybdenum Disulfide", ASLE Proc., 2nd Intl. Conf. on Solid Lubrication, 79, 1978.
- 42) M. Matsunaga and Tatsuo Nakagawa, "Frictional Behavior of Various Kinds of Molybdenum Disulfide", *ibid*, 45, 1978.
- 43) C. S. Sharma, M. Matsunaga, Takeo Nakagawa, E. Takeuchi and Y. Kojima, "Friction and Wear of Sintered Cast Iron Products", Trans. ASME, J. Lub. Tech., **101**, 1, 54, 1979.
- 44) M. Matsunaga and Tatsuo Nakagawa, "Frictional Behavior of Clean Molybdenum Disulfide, Report of Inst. Ind. Sci., **27**, 7, 221, 1979.



## (IV) 参考文献

- 51) 松永正久訳「金属表面の性質」精密機械, **8**, 10, 666. 19, 1941. (E. A. Smith, Some Characteristics of Metal Surfaces, Machinery, Feb. 13, 1941 の訳)
- 52) 宇根篤暢・上野嘉之「大形ラップ・ポリシ機的设计・試作」昭和53年度精機学会秋季大会, 学術講演会前刷, No. 427, 1978.
- 53) R. P. Auyang, K. Jaekel and J. Logan, "Power Network for Substrate", IBM Tech. Discl. Bull. **14**, 4, 1032, 1971.
- 54) 日本学術振興会「第145委員会報告」1977~1979.
- 55) R. Sard and R. Weil, "Structure of Electro-deposited Copper Single Crystals -I: Before Plastic Deformation; II: After Plastic Deformation", Electrochemica Acta, **15**, 1977, 1991, 1970.
- 56) 日本潤滑学会誌「潤滑」特集・固体潤滑(その1)(その2) **19**, 10, 687; **19**, 11, 775, 1974.
- 57) JSLE *et al*, Proc. Intl. Solid Lubrication Symp. and Discussions, 1974, 1975.
- 58) 津谷裕子編「固体潤滑ハンドブック」幸書房, 1978.
- 59) 安永暢男・小原明・樽見昇「摩耗における界面固相反応の効果とその精密加工への応用に関する研究」電子技術総合研究所研究報告, No. 776, 1977.
- 60) 清浦雷作・佐田敏久「アルミナ焼結体の高温強度に及ぼす金属酸化物の影響」窯業協会誌, **72**, 204, 1964.
- 61) H. Czichos, "Tribology", Elsevier, 1978.
- 62) Y. Tsuya, "Microstructure of Wear, Friction and Solid Lubrication," Tech. Rep of Mech. Engg. Lab, No. 81, 1976.
- 63) K. Hoshimoto, "Frictional Behavior of Molybdenum Disulfide in High Vacuum," Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **17**, 4, 183, 1975.
- 64) 津谷裕子, 私信による.
- 65) 岡本重威, 「CVD 技術とその応用」高精度, **8**, 2, 34, 1978.
- 66) Micromatic Ind., USP. 3,772,164, 1973. 3,853,734, 1974. 日本特許公告, 昭49-113779. 1974.

