

研究ノート

プラズマ材料プロセス

白藤 立 (しらふじ たつる)

所属：工学研究科 電子情報系専攻
専門分野：プラズマ材料プロセス
趣味：OH のつくもの、ふさふさしたもの



1. はじめに

材料プロセスとは、ある材料の形を所望の形にしたり、その表面にコーティングをしたり、新規材料を合成したりする工程のことを指します。工作センターで行われている金属やガラスの切削・研磨・溶接などの加工も材料プロセスの仲間です。このような材料プロセスを行うときに、「プラズマ」を利用するのが、本稿の標題のプラズマ材料プロセスです。

プラズマとは、広い意味の定義では「ほぼ同じ密度で存在する正と負の荷電粒子の集団」とされており、これに該当するものは多岐にわたります。本稿で言及するプラズマは、その中でも、「電離気体」と呼ばれているものです。気体に高電圧を印加すると放電という現象が起こり、気体分子の一部、または全部が正のイオンと負の電子に分離（電離またはイオン化という）し、図1に示すような電離気体、即ちプラズマになります。

電子は軽いので電場で容易に加速されます。そのため、プラズマ中の電子は、電場による加速と気体分子との衝突を繰り返しています。電子が気体分子と衝突すると、その衝突までの加速で得たエネルギーを気体分子に与えます。このエネルギーが気体の

イオン化エネルギーよりも大きければ、図2の中に示したような気体分子の「電離」が起こります。プラズマ中の電子と正イオンは、電場による移動、拡散、再結合によって一定の割合で常に放電場所から消滅していますが、この電子衝突電離によって常に補充されているため、適切な強度の電場が印加されている限り、プラズマの状態が維持されます。

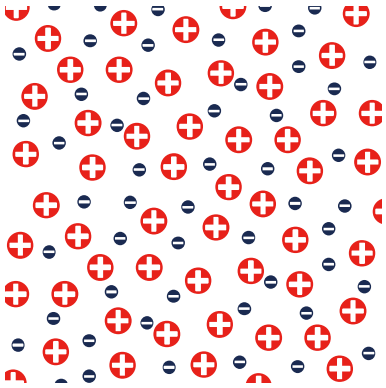


図1. プラズマの概念図。

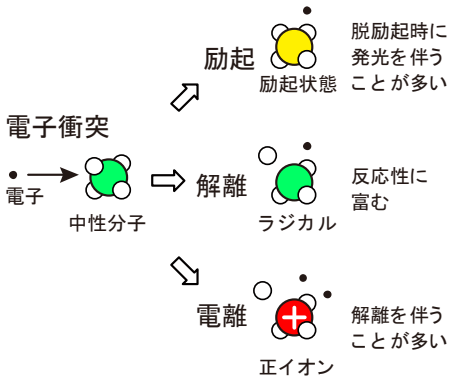


図2. 電子衝突による励起，解離，電離過程の模式図。

高いエネルギーを得た電子が気体分子や原子に衝突すると電離以外のことも起こります。その一つが図2の中に示した「励起」です。励起とは、気体分子や原子を高い内部エネルギーの状態にすることです。高いエネルギーになった分子や原子は、低いエネルギーに落ちようとします。低いエネルギーに落ちたとき、差分のエネルギーが光として放出されます。この発光現象を利用したデバイスが、蛍光灯、ネオンサイン、エキシマランプ、HID ランプ、気体レーザーです。自然界のプラズマとして代表的なものは、雷やオーロラですが、これらも同様のメカニズムで光っています。こうしたプラズマからの光を材料プロセスに利用する場合もありますが、その場合には、プラズマ材料プロセスではなく、「光励起材料プロセス」になってしまいますので、本稿では光以外の効果を利用した材料プロセスについて述べます。

2. プラズマ材料プロセスの特徴～低温プロセス～[1]

分子が励起された場合、それが低いエネルギーに落ちる際に、単純にエネルギーだけが下がるのではなく、分子を構成する原子間の結合距離が伸びた方がエネルギー的により安定になる、という場合があります。この極端な場合が図2の中に

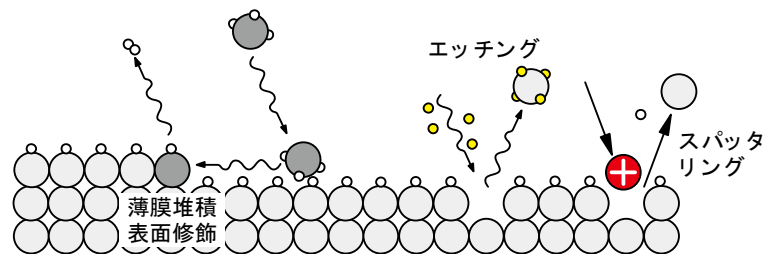


図3. 薄膜堆積，表面修飾，エッチング，スパッタリングの概念図。

示した「解離」です。解離によって分子の化学結合が切断されますので、反応活性な解離生成物が生まれます。この活性な解離生成物が、プラズマ材料プロセスにおいて重要な役割を果たします。

プラズマが固体表面と接していれば、図3に示すように、その表面上で反応活性な解離生成物が化学反応を起こします。表面上での反応生成物が不揮発性の場合には、薄膜堆積や表面修飾というプロセスになります。例えば、 SiH_4 プラズマを用いると Si 系の薄膜が堆積されます。これは、薄膜太陽電池の製造プロセスに利用されています。一方、揮発性の場合には、エッチングプロセスになります。例えば、Si 基板上で F 系ガスのプラズマを生成すれば、固体の Si が SiF_4 (SiF_{n-4} の場合もある) となってエッチングされます。これは、皆さんがお持ちのスマホやパソコンに入っている集積回路の製造プロセスにおいて微細加工をするときに利用されています。

これらの電子衝突解離を利用したプロセスには共通の重要な特徴があります。分子の解離のために熱を必要としない、即ち「低温プロセス」という点です。プラズマ中の電子は、電場で加速されて平均的に約数 eV の運動エネルギーを持っていますが、これを単純に温度に換算すれば数万℃となります。しかし、ガス温度は室温よりやや高い程度の温度に維持されます。これは、電子が極めて軽いことに起因します。数 eV の電子が気体分子に衝突すると、エネルギー保存則により、分子の内部エネルギーか運動エネルギーのどちらかが増加します。

運動エネルギーが増加すれば、温度が増加することになりますが、運動量保存則により、電子よりも極めて重たい気体分子の速度（即ち、運動エネルギー）はほとんど増加しません（砂粒がボーリング玉に当たるようなものです）。従って、電子が気体分子に衝突すると、気体分子の内部エネルギーは大きく増加するのですが、気体分子の運動エネルギー（即ち、温度）はほとんど増加しないのです。

この「低温」という特徴が活かされている例として、炭化水素ガスプラズマを用いた PET ボトルへのガスバリア性炭素膜の堆積プロセスを挙げることができます。炭化水素を熱分解して薄膜を形成するためには、原料ガスの種類にもよりますが、一般に数百℃の温度が必要となります。PET はそのような高温に耐えることができませんので、低温のプラズマプロセスが採用されています。PET ボトルは通気性ですので、自販機で加熱され続けられれば中の飲料が酸化してしまうのですが、このガスバリア膜が実用化したので、暖かい PET 飲料を自販機に置きっ放しにしても大丈夫になったのです。

なお、本稿では詳細を述べませんが、プラズマ中のイオンも材料プロセスにおいて重要な働きをします。適切な電場でプラズマ中のイオンを加速して固体表面に衝突させれば、図 3 の中に示したように、固体を構成する原子が叩き出されるスパッタリングという現象が起こります。これによって固体表面のエッチングを行う場合もあれば、叩き出された原子を対向する基板上に堆積させて薄膜堆積を行う場合もあります。

3. 減圧から大気圧へ[2]

これまでに説明したプラズマ材料プロセスのほとんどは、減圧下で得られるプラズマを利用しています。この理由は、電子の衝突頻度を適度にするためです。気圧が高く、電子と気体との衝突頻度が極端に大きいと、電子が気体をイオン化するために必要なエネルギーまで加速するための十分な距離を稼ぐことができず、放電し難くなります。かといって、極端な減圧にすると、電子の衝突相手がいなくなりますので、そもそも電離のための衝突が起こらなくなります。このため、従来のプラズマ材料プロセスの多くは、適度な減圧状態にするために、真空排気装置や真空チャンバーを必要としました。

大気圧であっても、電場強度を十分に大きくすれば、短い電子走行距離で十分な加速が可能になり、電離によるプラズマ生成が可能となります。しかし、極めて衝突頻度の大きい大気圧で、何も考えずに無理矢理プラズマを生成すると、困ったことが起こります。先ほど「プラズマプロセスは低温だ」と述べましたが、それは電子衝突による気体分子の温度上昇が微々たるものだからでした。しかし、この「微々たるもの」を無視できるのは、衝突頻度の少ない減圧状態のときだけです。大気圧になれば、衝突頻度が数桁増加するため、「塵も積もれば山となる」の理屈で、温度上昇が無視できないレベルになります。究極的には、電子温度とガス温度が平衡状態になった数千℃の熱平衡プラズマ（あるいは単に熱プラズマ、アーク放電とも言う）になってしまうのです。ここでは、熱プラズマを否定的な視点で述べてしまいましたが、高温を必要とするプロセスでは、そのような熱プラズマが活用されています。例えば、工作センターの TIG 溶接がその活用例です。

しかし、もしも、大気圧で低温プラズマが実現できれば、真空排気のための高価なポンプ設備が不要となります。また、大気に放出しても支障のない気体のプラズマであれば、プロセスのためのチャンバーも不要となります。これらの特徴をもたらす恩恵は、単に利便性が向上するだけですが、今までできなかったことができる、という特徴もあります。それは、減圧環境に曝すことのできない生き物や液体をプラズマ処理の対象にすることができる、という特徴です。そのため、近年では、プラズマ医療やプラズマ農業という分野が展開されています。

大気圧で低温プラズマを実現するにはどうしたらよいでしょうか。鍵となるのは「衝突回数」と「時間」というパラメータの制御です。衝突頻度は、大気圧という条件が課せられた時点で自動的に決まってしまうので、制御のしようがありません。しかし、温度上昇の原因は、より厳密に言えば、衝突頻度ではなく衝突の積算回数です。ある温度に到達するために必要な回数まで衝突するためには、それなりの時間を要します。従って、数千℃という高温になる前に、電圧印加による電子の加速をやめればよいのです。条件にもよりますが、サブマイクロ秒以下（即ちナノ秒オーダー）のパルス幅の電圧を用いれば、大気圧でも熱プラズマ（アーク放電）への移行を抑制できることが報告されています[3]。以下では、筆者の研究室にて行っている大気圧や液中の低温プラズマを用いた材料プロセスの研究について紹介します。

4. 大気圧低温プラズマの細胞接着への応用[4]

ここでは、工学研究科化学生物系専攻の田辺利住教授、立花亮准教授との共同研究にて、生体適合性を有する架橋アルブミンフィルムに細胞接着性を付与するために、大気圧プラズマを用いた例を紹介します。

架橋アルブミンフィルムは、そのままでは細胞接着性を持ちませんが、紫外線照射によって細胞接着性を持ちます。接着部位をパターンニングすれば、生体適合性のバイオセンサー、組織培養の基材、細胞工学の基礎実験用基材など、様々な用途に展開できるとされています。しかし、紫外線照射の場合、必要な細胞接着性を付与するために、約2時間を要し、その短縮が課題となっていました。そこで、簡便で熱損傷を与えない低温大気圧プラズマによって短時間処理ができないかを試験することとなりました。

用いた装置は、図4に示すようなジェット型の大気圧プラズマ装置で、ガラス工作センターで製作して頂きました。この大気圧プラズマジェットを3分

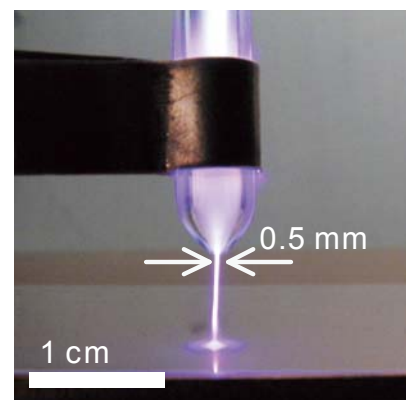


図4. 大気圧プラズマジェット。

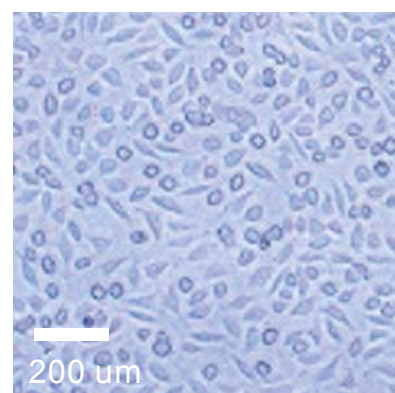


図5. 大気圧プラズマジェットを照射した架橋アルブミンフィルム上の細胞接着の様子。

間だけ架橋アルブミンフィルムに照射した後に、L929 という細胞を播種した後の細胞接着の様子を図 5 に示します。この結果は、紫外線照射を 2 時間行った結果（ここには示していませんが）とほぼ同じ細胞密度なのです。即ち、大気圧プラズマジェットは、紫外線と比較して、約 40 倍速で細胞接着性を架橋アルブミンフィルムに付与できるのです。今後の課題は、このような大気圧プラズマジェットを用いた微細パターンニングです。細胞一個（約 10 μm ）まで処理領域を絞れるかどうか実用化できるかどうかの鍵を握っています。

5. 液中プラズマの応用と基礎 [5, 6]

液中でプラズマを生成すること自体には、何ら新規性はありません。例えば、船底を修復するときなどに用いる水中 TIG 溶接も水中プラズマです。しかし、先述のような工夫をしなければ、水中で得られるプラズマは熱プラズマとなり、その用途は、溶接のような高温を用いるものに限定されます。しかし、大気圧で低温プラズマが得られるのと同じ理屈で、液体中でも低温のプラズマを生成することができます。そのようなプラズマを、ソリューションプラズマ (Solution Plasma; SP) と呼んでいます。私が大阪市立大学に着任する前に在籍していた名古屋大学の高井治教授と齋藤永宏教授等が初めて実現し、命名したものです。

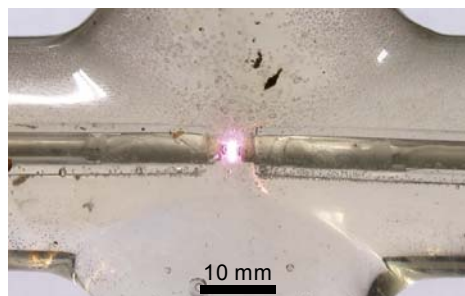


図 6. 名古屋大学の元祖 SP。

図 6 に示すように、水中に設けられた二つの電極間に「適切な」パルス電圧を印加すると、電極間の水のジュール加熱によって水が気化し、電極間に水蒸気の低温プラズマが生成されます。これにより、ナノ粒子合成、有機物分解、滅菌などが可能であることが明らかにされました。水分子は、電子衝突解離によって、 H , O , OH を生成しますので、これらが関与することでプロセスが進行するとされています。しかし、還元反応により進行するナノ粒子合成や、酸化反応により進行する有機物分解や滅菌が、どちらもできる、という不思議な反応場になっています。同じ水中プラズマなのに、それぞれの場合になぜ酸化・還元の片方だけのプロセスが支配的になるのかは、まだ十分に解明されていません。そのため、筆者を含む関連研究者が現象の解明に取り組んでいます。

5.1 液中プラズマの大容量化 [7]

先述のような学術的な課題以外にも、将来の産業応用に向けた技術的な課題もありました。図 6 からわかるように、液体の容量に対して、プラズマがあまりにも小さく、プロセス効率が悪いことです。名大在籍時に私に課せられた課題は、これを解決するために SP を大容量化することでした。

SP の大容量化については、大阪市立大学に着任してから本格的に取り組むことになりました。様々な方法を試しましたが、現在までに比較的良好な特性を示しているのは、図 7 に示すような装置です。図 7(b)に示すような多孔質誘電体に液体と多数の微細気泡が混在する状

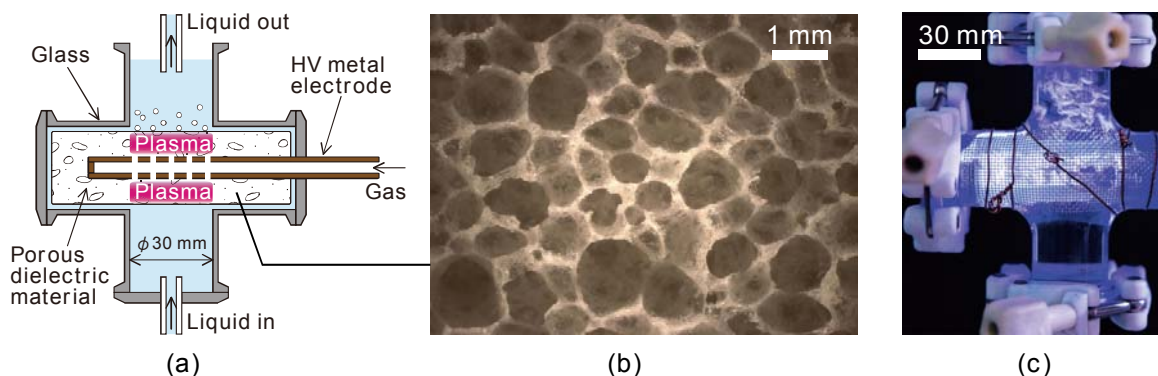


図 7. 大容量対応のための三次元集積化マイクロソリューションプラズマの (a) 概念図, (b) 多孔質誘電体の断面写真, (c) プラズマ生成の様子。

態を作り、そこにパルス電圧を印加するという方法でした。これにより、図 7(c)に示すように、複数の微細気泡の中でのプラズマ生成が可能となりました。

表面だけの処理を目的とするプラズマの場合には、大面積のプラズマを生成すれば、一度に処理できる面積が増えることによって高効率化が可能です。これに対し、体積を持つ液中プラズマでは、プラズマと液体が触れあう実効的な界面の大面積化が必要となります。そのため、大口径のプラズマを液中や液面上で生成するのではなく、上述のように、微細な泡の中で生成されるマイクロプラズマが多数液中に分散させる必要がありました。しかし、固体で囲まれた気体と比べると、完全に液体で囲まれた気体（泡）の場合には、プラズマ生成が極めて困難であることが古くから判っていました。液中に浮遊している気泡の中でプラズマを生成するのは、X線を照射するなどの特殊なことをしないかぎり無理なのです[8]。図 7(c)のよううまくプラズマが生成されたのは、多孔質体を利用することによって、気泡が固体とも接する状態が形成されていたからでした。私も名大に負けられない名前をこうして得られた水中プラズマにつけようと思い、「三次元集積化マイクロソリューションプラズマ (Three-dimensionally integrated micro-solution plasma; 3D IMSP)」という、名前だけはカッコイイ名前をつけました。

図 6 の元祖 SP と図 7 の 3D IMSP で、メチレンブルーの分解脱色の電力効率を比較したところ、図 8 に示すように、3D IMSP が元祖 SP よりも高速であることがわかりました[9, 10]。図からはわかりませんが、電力効率は 16 倍でした。

このとき、多孔質誘電体として用いたのは、たまたま妻がリサイクルショップで見つけてきた軽石です。自然の軽石は、気泡が独立しているため、そこでプラズマが発生したとしても、液体との相互作用はありません。リサイクルショップの軽石は、空隙が連結した連続多孔体と呼ばれる柱骨構造をしていました、このため、液体とプラズマを

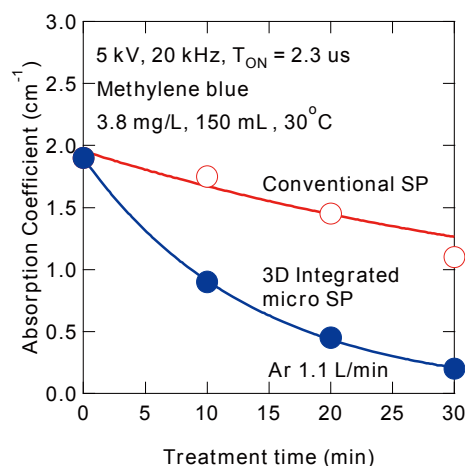


図 8. 元祖 SP と 3D IMSP によるメチレンブルーの分解脱色。

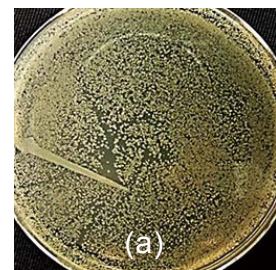
含んだ気泡が一緒になって多孔質体中を流れることがミソでした。

ただ、この軽石の空隙の大きさや間隔が均一ではなく、個体差もありましたので、特性のよい虎の子の軽石が破損すると、同じ結果を出せる軽石を探すのが大変、という困った事態も起きました。また、そもそも「それ、サイエンスとちゃうやん」という指摘もされました。そこで、現在では、近年安く購入できるようになった 3D プリンタを用いて、毎回同じ空隙幅と間隔の多孔質体を利用できるようにしています。今後は、簡単に分解できるメチレンブルーの分解を早く卒業し、難分解性物質の処理に挑戦していく予定です。

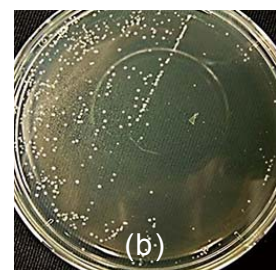
5.2 液中プラズマによる微生物の不活化

水中有機物分解の対象物を生き物まで拡張すれば、滅菌や殺菌といった微生物の不活化ということになります。従来の滅菌や殺菌は、オートクレーブに代表されるように高温・高圧（一般に 2 気圧、121℃）を用いて行われますが、この温度に耐えることのできない医療機器に適用することができません。高分子などを多用した高価な内視鏡などは、オートクレーブできない代表例です。低温プラズマで滅菌や殺菌ができれば、高価な医療機器を使い捨てにしなくて済みます。また、狂牛病で有名なプリオンは、多少の熱では不活化不可能とされていますので、低温プラズマに期待がよせられています。

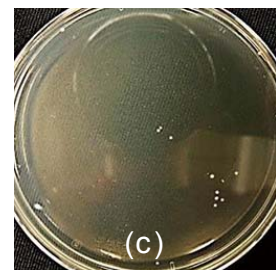
筆者等は、微生物を扱ったことがありませんでしたので、工学研究科化学生物系専攻の北村昌也教授、中西猛講師にご協力を頂いて、実験を行っています。本当に不活化をしたい病原体を扱う場合には、P3 という極めて厳しいバイオセーフティレベルの実験施設を準備しなければなりませんので、最初は、簡単な大腸菌を用いて実験をしています。大腸菌は弱い菌ですので、本当にプラズマ処理で不活化しているかどうかを判定するためには、浸透圧で大腸菌が死なないようにグリセロール水溶液を用いなければならないなど、実験条件に細心の注意を払う必要があります。そうした注意をしつつ実験をしたところ、3D IMSP によって大腸菌の不活化が可能であることが確認できました。更に、この研究の過程で、3D IMSP によってプラズマ処理した水自身に大腸菌を不活化する能力が備わっていることがわかりました。面白そうな現象ですが、よく考えると、「過酸化水素ができていただけかもしれないなあ。それやとプラズマを使う意味が全然あらへん。〇〇君、修論テーマ、変えるか？」という状況でした。しかし、どうもそれだけではなさそうだということが判ってきました [11]。



(a) 脱イオン水を使用したグリセロール水溶液の場合



(b) プラズマ処理水製造後、30分以内に使用したグリセロール水溶液の場合



(c) プラズマ処理水製造後、24時間後に使用したグリセロール水溶液の場合

図 9. プラズマ処理水による大腸菌不活化。

大腸菌を水溶液に入れる際には、浸透圧で死なせないために、濃度調整したグリセロール水溶液を用います。その水溶液を調製する際に、(a) 脱イオン水、(b) プラズマ処理水製造後 30 分以内の水、(c) プラズマ処理水製造後 24 時間室温で放置した後の水を用いました。図 9(a)、(b)、(c)は、そのようにして調製した水溶液における大腸菌のコロニーの様子です。脱イオン水で調製したグリセロール水溶液中では、図 9(a)に示すように、大腸菌は元気に育っています。これに対し、プラズマ処理をした水を使うと、図 9(b)に示すように随分と死んでしまっています。図 9(c)は、プラズマ処理水を作った後に 24 時間放置した水を使った場合ですが、同図(b)よりも、不活化の度合いが大きいことがわかります。しかし、(b)と(c)の過酸化水素の濃度を調べたところ、ほとんど差がありませんでした。ということは、過酸化水素以外の何かが大腸菌の不活化に効いており、それが 24 時間放置すると増える、ということになります。ここからは想像ですが、極めて長いタイムスケールの化学反応がプラズマによって誘起され、それによって不活化に効く何らかの化学種が液中で時間をかけて生成されているのではないかと考えています。他でも同様の報告がなされているのですが[12]、その場合には処理能力維持に処理水の冷却が必要であるなど、上記結果とは異なっていることから、更に調べてみる必要があると思っています。

5.3 液中プラズマによるナノ粒子合成

上記の例は、SP を破壊的な用途に用いる例でしたが、建設的な用途に用いることもできます。元祖 SP を用いると、金ナノ粒子をはじめとする様々なナノ粒子の合成が、従来の溶液化学反応よりも高速で合成できることは既に判っていました。そこで、大容量の 3D IMSP でも試してみたところ、図 10 に示すように金ナノ粒子の合成が可能であることがわかりました[13]。白黒では判らないのですが、図 10(a)は、金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収によって溶液がワインレッドに着色する様子を示したものです。図 10(b)は、得られた粒子の透過電子顕微鏡写真です。ナノサイズの粒子が形成されていることがわかります。図 10(c)は、顕微鏡写真と同じ領域に対して、エネルギー分散型 X 線分析を行い、金が存在しているところをマッピングした結果です。図 10(b)のナノ粒子が存在している場所に金が存在していることから、生成されたナノ粒子が金ナノ粒子であることが確認できます。

このままですと、単なる名大のマネですが、3D プリンタで製作した多孔質誘電体を用いることで、多孔質体の空隙幅や間隔がナノ粒子の粒径分布に及ぼす影響を調べることができるようになりました[14]。まだ単分散のナノ粒子を合成するには至っていませんが、将来の目標として、SP 反応場の制御による粒径分布の自在制御を掲げています。

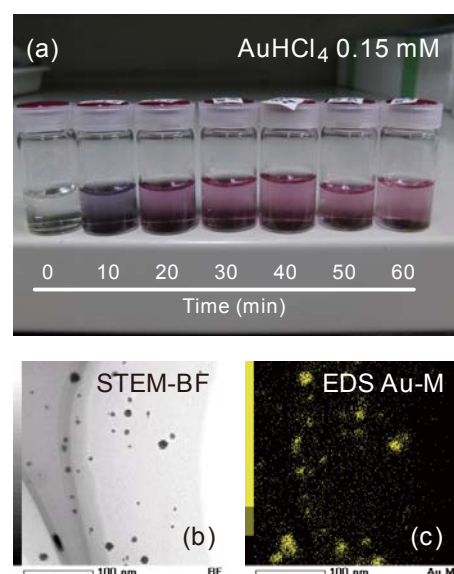


図 10. 金ナノ粒子の合成

5.4 単純化した SP 反応場の基礎研究

これまでに紹介した例は、応用を目指したのですが、先述のように SP 反応場には未解明の点が多く、人間が十分に制御しているとは言えないのが現状です。そのため、プラズマ診断やプラズマ中の物理過程・化学反応過程のモデル化シミュレーションによって、SP 反応場を解明しようとしています[15-17]。

そのための方法の一つとして、図 11 に示すようにプラズマと液体の界面を有する単純化された反応場を作り（工作技術センター製）[18]、その中における物理・化学的な現象を観測するという実験を行っています。図 12 は、その実験結果の一例です。SP において重要な働きをされると考えられている OH ラジカルの挙動を時間分解発光分光法という手法により追跡した結果です[19]。図 11 の電極間には、Ar ガスが存在していますが、水と接

しているので水蒸気も含まれています。この状態で電極間に放電プラズマを生成すると、高エネルギー電子の衝突によって、Ar の励起と H₂O の解離が起こります。放電が終了すると発光が減衰するのですが、OH の発光強度の減衰率が、Ar の減衰よりも遅いことがわかります。多くの研究者が、OH は反応性が高く、短寿命であるという先入観を持っているのですが、意外と実効的な寿命が長いのではないかと考えています。この原因は、放電終了後にも、何らかの化学反応によって OH ラジカルが生成され続けているからだと考えています。

6. おわりに

本稿では、大気圧や水中のプラズマが様々な用途に展開できることを紹介しましたが、これを実際に産業応用するためには、使う人が自在に設計し、かつ操ることができなければなりません。残念ながら、現時点では、まだその領域には到達していませんが、それ故に筆者を含む研究者や研究室に来てくれている学生さん達が研究する意義があるのだと思っています。大気圧や液中のプラズマは、異分野である医療や農林水産業への応用も可能であることから、今後大きく花開くのではないかと勝手な期待をしています。

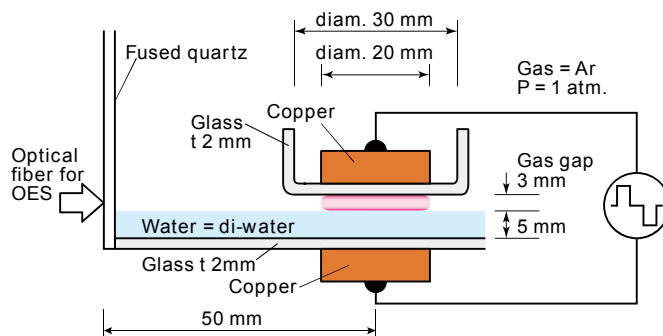


図 11. SP 反応場の基礎実験装置。

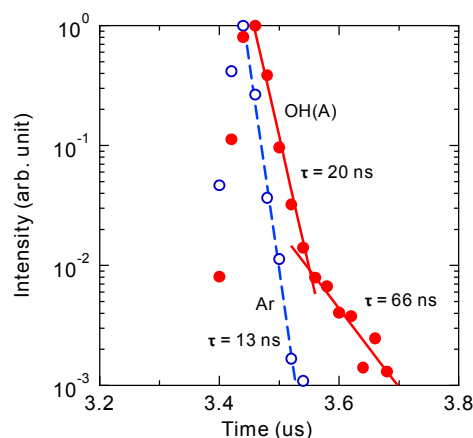


図 12. 単純化した SP 反応場における Ar と OH(A)の発光強度の時間変化。

謝辞

本稿で紹介した装置の多くを工作技術センターの方々に製作して頂きました。いつも面倒な案件持ち込んで来る筆者等に快く対応して頂き、かつ解決して下さっているセンターの方々に心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 白藤 立: 高温学会誌 **37**, 281-288 (2011).
- [2] 橋 邦英: 大気圧プラズマ 基礎と応用, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会編 (オーム社, 2009) 第 1 章, pp. 1-5.
- [3] 大竹 尚登, 齋藤 隆雄, 近藤 好正: 表面技術 **60**, 376-379 (2009).
- [4] M. Iwamura, K. Nakajima, R. Taga, K. Tanaka, T. Shirafuji, A. Tachibana, and T. Tanabe: 9th Int. Conf. Reactive Plasmas, WF4.00005 (2pp) (2015).
- [5] 齋藤 永宏, 稗田 純子, C. Miron, 高井 治: 表面技術 **58**, 810-814 (2007).
- [6] 白藤 立, 齋藤 永宏, 高井 治, 朽久保 文嘉, 安岡 康一, 金子 俊郎, 石島 達夫, 高橋 憲司, 竹内 希, 白井 直機: 表面科学 **34**, 547-552 (2013).
- [7] 白藤 立: プラズマ・核融合学会誌 **90**, 392-397 (2014).
- [8] 堀井 憲爾: 電気学会放電研究会資料 ED-73-22, pp. 1-5 (1973).
- [9] Y. Himeno, Y. Ogura, and T. Shirafuji: J. Phys. Conf. Ser. **518**, 021021 (6pp) (2014).
- [10] A. Nomura, Y. Himeno, K. Tanaka, and T. Shirafuji: Plasma Phys. Technol. **1**, 147-149 (2014).
- [11] J. Yamamoto, K. Tanaka, T. Shirafuji, T. Nakanishi, and M. Kitamura: 9th Int. Conf. Reactive Plasmas, LW1.00091 (2pp) (2015).
- [12] 北野 勝久, 井川 聡: 特許 PCT 出願 PCT/JP2013/002877 (2013).
- [13] T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S. -P. Cho, N. Saito, and O. Takai: Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 126202 (5pp) (2013).
- [14] N. Sotoda, K. Tanaka, and T. Shirafuji: 9th Int. Conf. Reactive Plasmas, LW1.00091 (2pp) (2015).
- [15] T. Shirafuji, Y. Ogura, and Y. Himeno: Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 010211 (6pp) (2014).
- [16] T. Shirafuji, A. Nakamura, and F. Tochikubo: Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 03DG04 (6pp) (2014).
- [17] T. Shirafuji and T. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 01AC03 (2015) (5pp).
- [18] 田代 龍太郎: 大阪市立大学工作技術センターレポート「ファブリカ」, No. 26, p. 34 (2014).
- [19] K. Obana, K. Tanaka, and T. Shirafuji: 9th Int. Conf. Reactive Plasmas, LW1.00089 (2pp) (2015).