イオン蒸着法による立方晶窒化ほう素膜の作製†

末田 穰* 小林敏郎* 六角 正* 深谷保博*
和田哲義** 山下信樹** 吉岡 肇*** 森本 聡***

*三菱重工業株式会社広島研究所

**三菱重工業株式会社基盤技術研究所

***三菱重工業株式会社京都精機製作所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 8 (1993), pp. 932-937

Formation of cBN Films by Ion Beam Assisted Deposition

Minoru Sueda*, Toshiro Kobayashi*, Tadashi Rokkaku*, Yasuhiro Fukaya*,
Tetsuyoshi Wada**, Nobuki Yamashita**, Hajime Yoshioka*** and Satoshi Morimoto***

*Hiroshima Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Hiroshima

**Advanced Technology Research Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Yokohama

***Kyoto Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Kyoto

Cubic boron nitride (cBN) has many excellent properties, such as the highest hardness next to diamond, high electrical insulation and high thermal conductivity. cBN films were deposited by IVD (Ion-beam-assisted vapor deposition) method. Effects of the ion current density, the composition of the supplied gas into the ion source and pressure in the vacuum chamber on cBN formation were investigated. At a constant B deposition rate, cBN was formed in a certain range of an ion current density. XPS analyses showed that the cBN film has a stoichiometric composition of BN, and the diffraction patterns from cBN (111), (220) and (311) were observed by transmission electron diffraction. Under the constant ion acceleration voltage and the B deposition rate (0.5 kV , 0.13 nm s^{-1}), cBN was formed when an Ar-based gas containing N_2 of 20 to 80% was supplied to the ion source. The deposition rate of cBN films was as high as about $5 \times 10^{-2} \text{ nms}^{-1}$ and the range of the cBN formation conditions was wide when the Ar-based gas contained N_2 of 36 to 50%. With increase of the pressure in the vacuum chamber, cBN formations were observed at lower ion current densities. We consider that this is due to the charge exchange and not only ions but accelerated fast neutrals also contribute to the cBN formation. Based on the above results, we propose a map of the cBN formation conditions as functions of fast N_2 flux and fast Ar flux.

(Received February 9, 1993)

Keywords: ion-beam-assisted vapor deposition, cubic boron nitride, ion current density, ion acceleration voltage, boron deposition rate, charge exchange, fast neutrals, transmission electron microscopy, infrared absorption spectroscopy

I. 緒 言

閃(せん)亜鉛鋅型構造を持つ立方晶窒化ほう素(cBN)は天然には存在しないセラミックス材料である。窒化ほう素(BN)の結晶構造および特性は炭素のそれに類似している。cBNはダイヤモンドに対応している。また、六方晶窒化ほう素(hBN)はグラファイトに対応しており、軟質で潤滑性に富むという性質を有する。

cBNはダイヤモンドに次ぐ硬さを示し、熱伝導性、電気絶縁性にも優れている。さらに熱的、化学的安定性においてはダイヤモンドに勝り、特に鉄系材料に対して化学的に極めて安定であるため、ダイヤモンドが鉄鋼材料の加工に適用し難いのに

対して、cBNは鉄鋼製品の切削および研磨材料としても適している。またエネルギーバンドギャップが 6.4 eV 以上あり、耐環境用半導体素子、短波長光の固体発光素子への適用も注目されている⁽¹⁾。

近年、気相からcBN皮膜を成膜する新しい方法が研究されている。この研究に関しては、1980年にWeissmantelらは反応性イオンプレーティング法によりcBN相を含むBN皮膜を作製している⁽²⁾。また、佐藤と藤本は N_2^+ イオン注入とほう素の蒸着を同時に行うことにより、数十 μm のcBNの結晶粒を含むBN皮膜を作製している⁽³⁾。これ以後、イオンもしくはプラズマを用いた種々の方法により合成法の研究がなされており、たとえば、活性化ガスノズルを用いた反応性蒸着法⁽⁴⁾や反応性RFスパッタ法⁽⁵⁾、イオン蒸着法⁽⁶⁾、プラズマ化学輸送法⁽⁷⁾、タングステンフィラメントを用いた熱活性化RFプラズマCVD法⁽⁸⁾、ECRプラズマCVD法⁽⁹⁾などが報告されてい

† 1991年10月日本金属学会秋期大会において発表

る。しかし、手法によっては hBN との混合相で cBN 単相が得られなかったり、最適成条件の把握や再現性等研究課題は多くある。

著者らは既に、ほう素蒸着と窒素、アルゴンイオン照射を併用した IVD 法 (Ion-beam-assisted vapor deposition method) により BN 皮膜を作製し、主にイオン加速電圧、ほう素供給速度およびイオン入射角度の影響について検討し、適正な条件下において Si 基板上に cBN 皮膜が作製可能であることを確認した⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。

本報では、IVD 法による cBN 生成条件範囲に及ぼすイオン電流密度、イオン源への供給ガス組成、真空槽内圧力の影響について詳細な検討を行った。

II. 実験方法

1. 供試材料

Table 1 に供試材料を示す。蒸発材料は純度 99.9 mass% のほう素、イオン源への供給ガスは 99.999%Ar と 99.999%N₂ の混合ガス、蒸着基板は CZ 法により作製された (111) 面、N 型の単結晶 Si ウェハを 40% フッ酸で表面の酸化物を除去したものをを用いた。

2. 成膜方法

試験装置を **Fig. 1** に示す。本装置は、真空槽、ターボ分子ポンプ、Kaufman 型イオン源、電子ビーム加熱式蒸発源、水冷した銅製の基板ホルダー、ファラデーカップ、水晶発振式膜厚モニタ、イオン源および真空槽へのガス供給・制御装置、電離真空計より構成されている。本装置を用いて、Si 基板に対

してほう素を $\pi/4$ rad の角度から蒸着しながら、イオンを垂直に照射し、成膜した。

ほう素供給速度はイオンビームの当たらない所に設置した水晶発振式膜厚モニタにより、イオン電流密度は基板ホルダーの裏側に設置したファラデーカップを反転させ、Si 基板位置での値を成膜の前後に測定した。ファラデーカップの 2 次電子抑制電圧は 20 V で、Si 基板とイオン源との距離は 178 mm である。

3. 成膜条件

成膜条件を **Table 2** に示す。イオン加速電圧の影響については既に詳細に検討し⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、0.2~2 kV で cBN 相が合成できることを明らかにしており、本報では 0.5 kV とした。ほう素の供給速度は 0.13 nm s⁻¹ として、イオン電流密度を変化させてその影響を調べた。

またイオン源への供給ガスは、100%N₂ ならびに、既報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾で添加が cBN の合成に重要な役割をはたすことを報告した Ar を種々の割合で混合した N₂ を用い、供給ガス組成の影響を調べた。さらに、真空槽内の圧力の影響を調べるため、真空槽に、イオン源への供給ガスと同組成のガスを供給することにより真空槽内の圧力を変化させた。ここで真空槽内の圧力は真空槽の側壁に設置した電離真空計により計測した。

4. 皮膜の分析方法

得られた皮膜の結晶構造の同定は主としてフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 分析により行った。赤外分光スペクトルでは、cBN は 1000~1100 cm⁻¹ の間に吸収帯が存在し、一方、hBN は 1390 cm⁻¹ に B-N 伸縮モードに対応する吸収と、800 cm⁻¹ に B-N-B 曲げモードに対応する吸収が存在する⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ ため、**Fig. 2** のように、ピーク高さの比 $I_c/(I_c+I_h)$ より定量化し、 $I_c/(I_c+I_h) > 0.65$ を cBN 相、 $0 < I_c/(I_c+I_h) < 0.65$ を cBN と hBN の混在相、 $I_c/(I_c+I_h) = 0$ を hBN 相と定義した。

また、得られた cBN 皮膜の構造を確認するために電子線回折を行った。銅メッシュの試料台を皮膜に押しつけ、皮膜を Si 基板から剥離させ、透過型電子顕微鏡 (日立製 H-800UHR) により加速電圧 200 kV で回折像を得た。

皮膜の組成は X 線光電子分光分析 (XPS) によりほう素と窒素の原子比を算出した。その際ほう素/窒素原子比 = 1 の標準サンプルとして熱分解窒素ほう素を用いた。

皮膜の厚さは、破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真より測定した。

Table 1 Material used.

Evaporating material	99.9 mass% Boron
Gas	Ar+N ₂ mixtures
Substrate	Silicon wafer CZ, N-type(111)

Fig. 1 Schematic diagram of the ion beam deposition apparatus.

Table 2 Deposition conditions for BN films.

Ion acceleration voltage	0.5 kV
Ion current density	1~10 Am ⁻²
Gas composition introduced to ion source	Ar+0~100%N ₂
Boron deposition rate	0.13 nm s ⁻¹
Operating pressure	0.67~4.0 × 10 ⁻² Pa

Fig. 2 Definition of the crystal systems for BN films from FT-IR spectra.

III. 実験結果

1. 結晶構造に及ぼすイオン電流密度の影響

Fig. 3(a)にイオン源への供給ガス組成 $Ar+36\%N_2$, イオン加速電圧 0.5 kV , ほう素供給速度 0.13 nms^{-1} , 真空槽内圧力 $1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ と一定とし, イオン電流密度を $2 \sim 7.5\text{ Am}^{-2}$ と変化させて成膜した皮膜の赤外分光スペクトルを示す. これより適正なイオン電流密度の範囲で cBN 相が生成し, イオン電流密度が過剰であるとエッチングされ皮膜が形成されないか, hBN 相あるいは cBN と hBN の混在相が生成することがわかる. また, イオン電流密度が不足すると hBN 相を示すが, さらに不足すると 1400 cm^{-1} 付近の吸収がブロードとなり, N-

Fig. 3 FT-IR spectra of BN films deposited at various ion current density. (a) The gas composition was $Ar+36\%N_2$ and operating pressure was $1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa}$. (b) The gas composition was $Ar+50\%N_2$ and operating pressure was $1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa}$.

Table 3 Comparison of observed interplanar spacings with the reported values.

Observed value		JCPDS 25-1033 zinc blende structure		
$d(\text{nm})$	I^*	$d(\text{nm})$	I/I_1	(hkl)
0.210	VS	0.2088	100	(111)
...	...	0.1808	2	(200)
0.129	S	0.12785	6	(220)
0.111	S	0.10901	3	(311)

* VS: very strong, S: strong.

2項で後述するように, XPS 分析結果から N/B 原子比 < 1 の量論比よりほう素が過剰な窒化ほう素皮膜となる.

Fig. 3(a)で得られた cBN 皮膜の電子線回折結果を Fig. 4 および Table 3 に示す. cBN の (111) 面, (220) 面, (311) 面での回折と考えられるパターンが得られた. また透過型電子顕微鏡の明視野像を Fig. 5 に示すが, まだら模様の大きさより結晶粒径は約 10 nm の微結晶から成る多結晶であることがわかる.

Fig. 3(b)にイオン源への供給ガス組成を $Ar+50\%N_2$ とし, 他の条件は Fig. 3(a)の場合と等しくして作製した皮膜の赤外分光スペクトルを示す. Fig. 3(a)の $Ar+36\%N_2$ の場合と cBN 相の生成するイオン電流密度範囲は若干異なるが, 同様の傾向を示すことがわかる.

2. イオン源への供給ガス組成の影響

III-1 項と同様に他のガス組成について検討した結果をまとめて Fig. 6(a)に示す. これより大別するとエッチングされ皮膜の形成されない領域, cBN 生成領域, hBN 生成領域, それらの間の cBN と hBN の混在する領域に分けられることがわかる.

また, cBN 生成領域において, 各ガス組成で最大の成膜速

Fig. 4 Transmission electron diffraction pattern of the cBN film.

Fig. 5 TEM bright field image of the cBN film.

Fig. 6 Conditions for deposition of BN films. (a) Effects of $p\text{N}_2/(p\text{N}_2+p\text{Ar})$ and current density on the phases of BN films. (b) Effects of $p\text{N}_2/(p\text{N}_2+p\text{Ar})$ on the highest cBN deposition rate of cBN films. Fig. 7 Relation between N/B atomic ratio of the BN films measured by XPS and ion current density at D~H in Fig. 6 operating pressure was $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.

度を示す条件 A, B, C について成膜速度を調べると Fig. 6(b) のようになり、成膜速度、生成条件範囲の観点から、Ar+20%N₂ より、Ar+36%N₂, Ar+50%N₂ が適正であることがわかる。

Fig. 6(a)中の D~H 点について XPS により N/B 原子比を測定した結果を Fig. 7 に示す。これより、ほう素の供給速度に対して、イオン電流密度が不足すると N/B 原子比<1 の、量論比よりほう素が過剰な窒化ほう素皮膜となることがわかる。

3. 真空槽内圧力の影響

イオン源への供給ガス組成 Ar+36%N₂、イオン加速電圧 0.5 kV、ほう素供給速度 0.13 nm s^{-1} と一定とし、Ar+36%N₂ ガスを導入することにより、真空槽内圧力を $0.67 \sim 4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ と変化させた場合の結果を Fig. 8 に示す。いずれの圧力でも cBN の成膜が可能であり、イオン電流密度依存性は同じ傾向を示す。

しかし、グラフの傾きは右下がりとなり、各相の生成条件範囲は低電流密度側へシフトしている。この原因の1つとして、真空槽内の圧力の増加に伴い、窒素分圧も増加し、この窒素によるほう素の窒化の影響が考えられるため、Ar ガスのみを真空槽内に導入し、 $3.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ として成膜したが、Ar+36%N₂ ガスを導入した場合と同結果となり、真空槽内の窒素分圧の影響ではないことが判明した。その際、イオン源へ Ar+36%N₂ を $6.7 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、真空槽へ Ar を $15.1 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ 供給しており、定常状態では真空槽内のガス組成は Ar+11%N₂ となっているものと考えられる。その他の原因として荷電変換が挙げられ、これについては、N-1 項で考察を加える。

IV. 考 察

1. 真空槽内圧力の影響

Ⅲ-3 項の結果、真空槽内圧力が高くなるに従い、各相の生成条件範囲が低電流密度側へシフトしたが、これは真空槽内の窒素分圧に依存するものではないことがわかった。したがっ

Fig. 8 Effects of operating pressure and current density on the phases of BN films. The gas composition was Ar+36%N₂.

て、この条件範囲のシフトは荷電変換によるものと考えられる。つまり、イオン源から引き出されたイオンの一部は、基板まで輸送される間に真空槽内の熱運動している中性の粒子と荷電変換し、高速中性粒子となり基板に入射するが、この高速中性粒子もイオンと同様に各相の生成に寄与するものと考えられる。

そこで、ファラデーカップによる電流密度の測定では、イオン電流密度つまりイオン流束(iF)しか計測できないため、次のとおり、イオン流束(iF)と高速中性粒子流束(nF)の和、つまり高速粒子流束(fF)を見積もった。なお、イオンビームは空間電荷効果により、イオン源を出てから発散するため、ここではイオンビームの広がりには考えず、基板位置で真空槽内圧力=0の時に測定される電流密度 J_0 のイオンビームが大口径のイオン源から基板の表面に向かって垂直に照射されるものと仮定した。

$$fF = iF + nF = iF_0 \quad (1)$$

iF : 基板位置でのイオン流束 $[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 nF : 基板位置での高速中性粒子流束 $[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 fF : 基板位置での高速粒子流束 $[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
 iF_0 : $l=0$ の位置でのイオン流束 $[\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}]$

(1)

基板位置のファラデーカップで測定されるイオン流束(iF)は次式で表される⁽¹⁵⁾。

$$iF = iF_0 \exp [-(\sigma_e P / k_B T) \cdot l] \quad (2)$$

σ_e : 荷電変換断面積 $[\text{m}^2]$
 P : 基板・イオン源間の圧力 $[\text{Pa}]$
 k_B : Boltzman 気体定数 $[\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{K}^{-1}]$
 T : 温度 $[\text{K}]$
 l : 基板・イオン源間距離 $[\text{m}]$
 e : 電子の電荷 $[\text{C}]$
 J_F : 基板位置でのイオン電流密度 $[\text{Am}^{-2}]$
 J_0 : $l=0$ の位置でのイオン電流密度 $[\text{Am}^{-2}]$

(2)

よって

$$J_F = J_0 \exp [-(\sigma_e P / k_B T) \cdot l] \quad (3)$$

Fig. 8 の傾きより $\sigma_e = 22 \times 10^{-20} [\text{m}^2]$ となり、Hubler ら⁽¹⁶⁾ の求めた $24 \times 10^{-20} [\text{m}^2]$ 、Flannery ら⁽¹⁷⁾ の $27 \times 10^{-20} [\text{m}^2]$ 、Robinson ら⁽¹⁸⁾ の $22 \times 10^{-20} [\text{m}^2]$ とほぼ一致する。

これより、基板に入射する高速粒子流束を見積もることができる。なお、本試験では Ar と N₂ の混合ガスを用いており、厳密には各ガス組成により σ_e は異なり、また Ar イオンと N₂ イオンの荷電変換する割合が異なる可能性があり精度向上のためには、これらの計測が必要である。

2. イオン電流密度およびイオン源への供給ガス組成の影響

Fig. 6(a)の結果について、基板に入射する高速窒素流束および高速アルゴン流束に着目して以下のとおり考察を加えた。

まず、N-1 項で検討した真空槽内圧力の影響を考慮し、Fig. 6(a)のデータをプロットすると Fig. 9 となる。

ここで縦軸は基板に入射するイオン流束(iF)と高速中性粒子流束(nF)の和、つまり高速粒子流束(fF)である。カウフマン型イオン源から供給されるイオンは一価のイオンが大部分である⁽¹⁹⁾から、

$$fF = iF_{\text{Ar}} + iF_{\text{N}_2} + iF_{\text{N}} = iF_{\text{Ar}} + (1+k) iF_{\text{N}_2} \quad (k = iF_{\text{N}} / iF_{\text{N}_2}) \quad (4)$$

$$\left[\begin{array}{l} iF_{\text{Ar}} : \text{高速 Ar 流束} \\ iF_{\text{N}} : \text{高速 N 流束} \\ iF_{\text{N}_2} : \text{高速 N}_2 \text{ 流束} \end{array} \right]$$

Pressure Pa	c-BN	c-BN + h-BN	h-BN	Etching
6.7×10^{-3}	□	■	■	
1.3×10^{-2}	○	●	●	◇
4.0×10^{-2}	△	▲	▲

Fig. 9 Effects of $p\text{N}_2 / (p\text{N}_2 + p\text{Ar})$ and fast particle flux on the phases of BN films.

F_{Ar} と x の関係は単調増加, $(1+k)^i F_{N_2}$ と x の関係は単調減少で,

$$F_{Ar}/F = (1-x)g(x) \quad (5)$$

$$(1+k)^i F_{N_2}/F = xg(x) \quad (6)$$

$$\left[\begin{array}{l} x : \text{イオン源への供給ガス組成} \left(= \frac{p_{N_2}}{p_{Ar} + p_{N_2}} \right) \\ g(x) : \text{イオン源への供給ガス組成と得られるイオンの比率の補正関数} \\ g(0) = g(1) = 1, g'(x) \geq 0, g(x) > 0 \end{array} \right]$$

曲線①は $g(x)=1$ とした場合の $(1+k)^i F_{N_2} = 7.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の等高速窒素流束線で, 式(6)より $F = 7.5 \times 10^{18}/x$ で表される. cBN は, この線の右側で形成され, ほう素が窒化するためには一定以上の等高速窒素流束が必要であることを示している. この線の左では XPS の結果よりほう素が過剰であるのは Fig. 7 に示したとおりである. なお, $p_{N_2}=1$, 放電電圧 30~60 V の時, $k=0.07 \sim 0.3$ であるが⁽¹⁹⁾, $k=0.3$ としても曲線①の $(1+k)^i F_{N_2}$ による窒素原子の供給速度は $F_N = 1.3 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり, $F_N/F_B = 2.0 > 1$ である. よって, cBN 形成のためにはほう素に対して過剰の窒素を供給する必要があるか, もしくは, $F_N/F_B = 1$ で十分であるなら, 本試験条件では $g(x) < 1$ となっているものと推定される.

また, 曲線⑩, ⑪は $g(x)=1$ とした場合の $F_{Ar} = 1.2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $7.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の等高速アルゴン流束線で, 式(5)より $F = 1.2 \times 10^{19}/(1-x)$ と $F = 7.5 \times 10^{18}/(1-x)$ で表される. cBN は曲線⑩の左側で形成され, 高速アルゴン流束が一定以上必要であることを示している. 曲線⑩から右側の方向に条件が変わるにしたがって, つまり高速アルゴン流束が不足すると, hBN が混在し(曲線⑩と⑪の間), さらに不足すると hBN しか生成しないことを示している.

また曲線⑫はエッチング境界線で, 基板に入射する高速粒子流束がほう素供給速度つまりほう素流束に対して過剰であるため皮膜が形成されずエッチングされる.

曲線⑩と⑪のあいだの cBN 相と hBN 相の混在領域の生成はエッチング領域に近いことより, 次の 2 点に起因するものと推定される.

①過剰なイオン照射により完全な cBN の構造をとりえない条件範囲である. あるいは, ②皮膜が薄いため, 基板と皮膜界面での不整合相および Si 基板から Si がスパッタされ皮膜に混入した界面相の赤外吸収を含んでいる.

V. 結 論

ほう素の電子ビーム蒸着と窒素, アルゴン混合イオン照射を併用した IVD 法により, Si 基板上に BN 皮膜を作製し, cBN 生成条件範囲に及ぼすイオン電流密度, イオン源への供給ガス組成, 真空槽内圧力の影響について検討し, 以下の結果を得た.

(1) ほう素供給速度一定の場合, 適正なイオン電流密度範囲で cBN が生成した.

(2) イオン加速電圧 0.5 kV, ほう素供給速度 0.13 nms^{-1} で一定の場合. Ar+20~80%N₂ の混合ガスをイオン源に導入することにより cBN が生成した. この中で cBN の成膜速度が大きく, cBN の生成条件範囲が広いガス組成は Ar+36~50%N₂ であった.

(3) 真空槽内圧力の増加により, 各 BN 相の生成条件範囲は低イオン電流密度側にシフトした. これは荷電変換によるものと考えられ, イオンのみならず, 加速された高速中性粒子も cBN の生成に寄与するものと推定される.

(4) 以上の結果をもとに, cBN 生成条件範囲を高速窒素流束, 高速アルゴン流束で整理した cBN 生成条件マップを提案し, cBN 生成にはほう素供給速度に対して一定値以上の等高速窒素流束および高速アルゴン流束が必要であることを示した.

(5) 得られた cBN 膜は, XPS よりほぼ化学量論的組成を示し, 電子線回折より cBN(111), (220), (311)面に相当する回折線が観測された.

文 献

- (1) O. Misima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga: Science, **238**(1987), 181.
- (2) C. Weissmantel, K. Bemlogua, D. Dietrich, H. J. Erler, H. J. Hinneberg, S. Klose, W. Nowick and G. Reisse: Thin Solid Films, **72**(1980), 19.
- (3) T. Satou and F. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983), 171.
- (4) K. Inagawa, K. Watanabe, I. Tanaka, K. Saitoh and A. Itoh: Proc. 9th Symp. on ISLAT., The Ion Engineering Society of Japan, (1985), 381.
- (5) M. Mieno and T. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), 1175.
- (6) T. Mohri, O. Iijima and Y. Nanba: J. Vac. Soc. Jpn., **29**(1986), 404.
- (7) S. Komatsu, T. Yoshida and K. Akashi: Proc. 9th Symp. on ISLAT., The Ion Engineering Society of Japan, (1985), 421.
- (8) Y. Ichinose, H. Saitoh and T. Ichiguro: Proc. 9th Symp. on ISLAT., The Ion Engineering Society of Japan, (1987), 469.
- (9) A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura and Y. Osaka: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987), 1435.
- (10) N. Yamashita and T. Wada: J. Vac. Sci. Technol., **A10**(1992), 515.
- (11) N. Yamashita, T. Wada, M. Ogawa, T. Kobayashi, H. Tsukamoto and T. Rokkaku: Surface and Coating Technol., **54/55**(1992), 418.
- (12) M. Sueda, T. Kobayashi, H. Tsukamoto, T. Rokkaku, S. Morimoto, Y. Fukaya, N. Yamashita and T. Wada: Thin Solid Films, **228**(1993), 97.
- (13) P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall and E. A. Pascoe: Phys. Rev., **115**(1967), 1039.
- (14) R. Geick and C. H. Perry: Phys. Rev., **146**(1966), 543.
- (15) 石川順三: イオン源工学, アイオニクス(株), (1986), 49.
- (16) G. K. Hubler, D. Van Vechten and EP. Donovan: J. Vac. Technol., **A8**(1990), 831.
- (17) M. R. Flannery, P. C. Cosby and T. F. Moran: J. Chem. Phys., **59**(1973), 5494.
- (18) R. S. Robinson: J. Vac. Sci. Technol., **16**(1979), 185.
- (19) D. Van Vechten, G. K. Hubler and E. P. Donovan: Vacuum, **36**(1986), 841.