■ 特集・ドライな表面処理

イオンプレーティング

Ion Plating

柏 木 邦 宏*

Kunihiro KASHIWAGI*

1. はじめに

「イオンプレーティング」という言葉は、D.M. Mattox や S. Sparvins らが発表した論文の中に見られる^{1), 2)}。この当時の目的は、湿式めっきでえられる皮膜よりも耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れた皮膜をえるのが目的であった。わが国でも初期のうちには、これらとほとんど同じ目的で研究が行なわれていた^{3), 4), 5)}。しかし研究が進み、イオンプレーティング法（以下 I P 法と略す）でえられる薄膜の性質が明らかになるに従い、従来からあった真空蒸着法、スパッタリング法と異なる点が見いだされ、応用範囲も広くなり、最近では金属表面関係、半導体材料関係、電子部品関係などへも応用されている。イオンプレーティングという言葉の定義は定かではないが、ここでは従来からある真空蒸着技術の一方法として考え、蒸発源から蒸発された粒子（分子、原子もある）の一部を何らかの方法でイオン化し（励起された粒子もある）、他の中性粒子と共に基板に入射させ薄膜を形成する方法としたい。この技術の基礎は真空蒸着技術にあると考えられる。（本特集「真空蒸着」の項参照）

今までの真空蒸着技術は、基板表面の結晶構造と蒸着膜の物性との関連を求めるような問題が主な研究対象であったが、I P 法ではこの他に、粒子のイオン化の方法、イオン及び励起粒子の挙動や運動エネルギーを増すため電界などを考慮する必要がある、真空蒸着法を一步進めた技術と考えられる。工学的には極く薄い膜から数十 μm の厚膜までが要求され、基板は金属、ガラスから最近では特にプラスチック材料が対象になり、化合物や複合材料の薄膜も要求されるようになってきた。

ここでは各種の I P 法について概要を述べ、我田引水の感じにはなと思うが筆者らの研究室で行なっている

高周波励起方式による I P 法（以下 R F I P 法と略す）を中心にしてえられた膜の構造や物性について述べたいと思う。

2. イオンプレーティング法の概要

I P 法は蒸着過程でイオンが必要であり、イオン生成法は数多くある^{6), 7), 8)}が大別すると、不活性ガス (Ar, He) を真空槽に導入して放電を起こし、それによって生じたプラズマをその圧力領域内で利用し蒸発粒子をイオン化する方式と、ガスを使わず真空槽内で電子を蒸発粒子に衝突させてイオンを作る方法がある。両者共、真空蒸着法に比較し、基板表面に入射する際のイオンや励起粒子、高速中性粒子などが持つエネルギーが大きく、そのことが薄膜成長過程における結晶成長に影響を与える。特に基板表面に対して、プレーティング前にスパッタ現象を利用したクリーニングができ、プレーティング中もこの現象が継続されているために、成膜中の汚染を防ぐことができる。また不活性ガスに代えて活性なガスを使った反応性 I P 法もある。例えば酸素、窒素、アセチレン、硫化水素などのガスを放電させて使用すれば、各々酸化物、窒化物、炭化物、硫化物の薄膜を基板に成長させることができ、特に R F I P 法や A R E 法ではその特長が十分生かされる。

一方ガスプラズマを用いないプレーティング法も考慮されている。これは一般に蒸発源からの粒子を、基板に到達する以前に別の系で電子を発生し、それと衝突させて粒子の一部をイオン化、励起させる方式が大部分である。この方式はプラズマによる基板表面のクリーニング作用はないが、極めて低圧力（高真空領域）でプレーティングが行なえ、イオンの加速電圧を上げて基板上でイオン自身によるスパッタを行なうのが特長である。その他に蒸発過程にスパッタ現象を用い、スパッタされた粒子を高真空領域へ引き出す特殊な方法もある。

* 東洋大学工学部（〒350 川越市鯨井中野台2100）
Fac. of Eng., Toyo Univ. (2100, Kujirai-nakano-dai, Kawagoe 350)

3. イオンプレーティング法の種類

3-1 ガスプラズマを利用する方式

3-1-1 直流放電方式 (DC IP法)

米国NASAのD. M. Mattoxによって始められた方法で、マトックス法とも呼ばれている¹⁾。これは、図1のように蒸着装置内に不活性ガス(Ar, He)を導入して槽内のガス圧力を 10^{-2} Torr程度に保ち、蒸発源フィラメント(陽極)と基板(陰極)との間に直流電界を印加すると、直流グロー放電が生じプラズマ状態を形成する。

プラズマは活性で大きな内部エネルギーを持っているため、蒸発源を加熱し母材料物質の蒸発が始まると、その粒子はプラズマ中に入り、イオン化または励起された不活性ガスや電子と衝突して荷電の交換が行なわれ、蒸発粒子のイオン化現象が起る。この現象は粒子全体が成るのではなく、一部がイオンになり大部分はイオン化のエネルギーに達せず、励起状態の粒子であると考えられ、この外にも何ら影響を受けない中性粒子もありうる^{9), 10), 11)}。

この過程で蒸発した粒子はその元素特有の励起発光色を呈する。基板側に印加した負電位により基板付近には負グローが生じ、この領域にとび込んだ粒子は加速されて基板に付着する。この方式の放電領域は原理的に 10^{-2} Torr程度より高い圧力範囲(低真空)程度でしか放電を起こすことができず、粒子の平均自由行程も数cm程度である。このため基板に対して粒子の廻り込みは良好とされているが、膜質は他のIP法とはかなり異なった様子を呈する。これらの欠点を補うには、もっと低圧力での放電を考えなくてはならず、改良型として、Hot

Filament型や熱電子利用型^{12), 13)}がある。いずれも主体になる現象は直流放電であり、 $\sim 10^{-8}$ Torr程度のガス圧力で放電がえられ、プレーティングが行なわれている。

3-1-2 高周波励起方式 (RF IP法)

放電状態をより安定にし、より高真空領域でも操作可能な方法として、村山らは高周波放電を利用したイオンプレーティング装置を考案^{14), 15), 16)}した。この装置の概略を図2に示す。放電を起こし維持するのに高周波電界を利用したもので、高周波放電の一種である。この方式は内部を三つの領域に分けて考えられる。蒸発源を中心とした蒸発領域、高周波コイルを中心としたイオン化領域、生成されたイオンなどを加速して基板に付着させる基板を中心としたイオン加速領域(イオンの他、励起粒子、高速中性粒子も含む)である。これら三つの領域は各々独立にコントロールできる特長がある。この三つの領域のコントロールで、えられた薄膜の物性や、特性をある程度変えることができる。高周波励起IP法(RF IP法)を用いて作ることができる薄膜の種類は、ほぼ真空蒸着法と同様であるが、真空蒸着法では比較的困難とされている化合物薄膜(酸化物、窒化物、炭化物など)や合金薄膜が容易にできることも特長である。これら化合物薄膜をえるには反応性IP法を利用する^{17), 18)}。これは蒸着槽内に酸素、窒素、アンモニア、アセチレン、メタン、硫化水素などの活性な反応ガスを導入して高周波放電を起こし、この中で金属や化合物を蒸発させ、これらの粒子とガスとの反応効果でそれぞれ酸化物、窒化物、炭化物、硫化物の薄膜を作ることができる。

一方、合金はアルゴンガスの放電中で2種類あるいは

図1 直流電界方式イオンプレーティング装置

図2 高周波イオンプレーティング装置

3種類の金属を各々別々な蒸発源から同時に蒸発させるか、あるいは合金そのものを蒸発させて合金薄膜を作る方法である。この方法でえられる合金薄膜は、真空蒸着法に比べ合金の組成比が大きくずれることが少なく、比較的容易に合金薄膜がえられる。

3-1-3 活性化反応蒸着法

(Activated Reactive Evaporation)

R. F. Bunshah らによって開発された方法で、パンシャ法と呼ぶ人もいる^{19), 20)}。以前は CVD 法により作られていた高熔点金属窒化物や炭化物をこの方法で作ることができる。図3のような装置を用い、反応ガスを $\sim 10^{-4}$ Torr 程度入れる。蒸発源には比較的大容量の電子ビームを用いなくてはならない。金属をかなり速い速度で蒸発させ活性化プローブ電極にかけた電圧により、反応ガスと蒸発金属が放電を起こす。これは、蒸発源表面付近の入射電子ビームの一部と、発生した二次電子がプローブの方へ引き寄せられ反応ガスを励起してグロー放電を

図3 活性化反応蒸着法

図4 プラズマ電子ビーム法 (HCD法)

生じ、反応が促進する。一例として TiC がえられる時の反応過程は、

と考えられる。反応を促進するために基板をかなり加熱しなくてはならないが、窒化物、炭化物共に成膜速度がかなり速い利点がある²¹⁾。しかし当然のことながら膜内の粒子が大きく、表面の凹凸がやや大きいことも否定できない事実である。

3-1-4 ホローカソード型電子ビーム蒸着

(Hollow Cathode Discharge Deposition)

一般の真空蒸着に使われている電子ビームは、高電圧、小電流のものが大部分である。ところが金属イオンを大量にえようとすると、低電圧（イオン化に必要な程度の電圧）、大電流の電子ビームを使う方が望ましく²²⁾、この考えからホローカソード型のプラズマ電子ビームを蒸発源として使う試みが行われた^{23), 24), 25)}。図4に装置の一例を示す。蒸発源のつばに対し45°に傾けて取付けたHCD銃から、数十ボルト、百数十アンペア程度の電子ビームを取り出し、つばに導く方式である。HCDを持続させるために、0.75mm Torr 程度のアルゴンガス流量が必要であるが、金属イオンの生成率は22~40%程度といわれている。この方法のもう一つの特長は、蒸着中に大量に発生する金属高速中性粒子であろう。これは多量の金属イオンと金属蒸気原子との間での対称共振型電荷交換衝突によるもので、

のように考えられている²⁵⁾。このような理論から他のIP法、スパッタ法よりもイオンや高速中性粒子の存在が顕著であるが、低い基板電圧でも激しいイオン衝撃の結果、膜が自己スパッタリングを起こしている例もある。またこの方法は、窒素やアセチレンを入れることにより窒化物、炭化物薄膜を作ることでもある。

3-2 イオンビームを利用する方式

3-2-1 クラスターイオンビーム蒸着

(Cluster Ion Beam Deposition)

図5 原子状イオンおよびクラスターイオンの概念図

この方法の原理は、イオンビーム蒸着の観点から考えると、イオン化は粒子に運動エネルギーを与えるための手段であり、原子状、分子状のイオンでなくとも良い。

例えば原子が3, 7, …… 10^2 …個というように、ファンデルワールス力で結合された塊状原子集団（クラスター）でも良い。このような考えからこのクラスターの中の1個の原子を電離させ（図5）クラスターイオンとし、全体を負の高電圧で加速し運動エネルギーを与える方法である^{26), 27), 28)}。図6に装置の概要を示す。蒸着用金属を噴射ノズルのある密閉型をつばに入れ加熱し、つば内の金属蒸気圧が高くなり（ 10^{-2} ～1Torr程度）ノズルから高真空側へ噴き出す。この時つば内で高い熱エネルギーを持っていた蒸気は、過冷却状態となって、クラスターを形成する。一般には 10^2 ～ 10^3 個程度のクラスターが最も安定で扱いやすく、できたクラスターは噴射

口のすぐ上に設けられた中空ドーナツ状のフィラメントから出る電子と衝突し電離する。電離されイオン状態になったクラスターは、基板に印加された加速電圧により加速蒸着される。この方法も単体金属元素のみならず化合物薄膜をも作ることができる。例えばZnOやZnS²⁹⁾などの化合物をつばに入れ蒸気化して、つば内を熱平衡状態にある高い蒸気圧領域にし、高真空側へ噴射させてZnO, ZnSのクラスターを形成し、イオン化させて各々の薄膜をえることができる。

3-2-2 イオンビームエピタキシー法

(Ion Beam Epitaxy)

真空蒸着膜作成法の一つである三温度法の原理に基づくMolecular Beam Epitaxy (MBE法)が、化合物半導体薄膜を作るのに良い方法であることがわかり、M

図6 クラスターイオン源の原理図

図7 イオンビームエピタキシー装置

図8 イオンビームデポジション装置

BE法の研究が盛んになってきた^{80), 81)}。この方法を改良しビームの中にイオンをとり入れたのがIBE法である。

蒸発源から出た分子線をすぐ上に設置したイオン化室でイオン化しイオンビーム（中性粒子も含む）としたものである⁸²⁾。（図7）

この方法は基板に付着する分子線ビーム中にイオンが含まれていることであり、中性分子とイオンの混合により薄膜形成を行なうことである。特に化合物半導体等の薄膜では、従来のMBE法に比較しエビタキシイ温度が低くなるのが特長であり、イオンの存在が大きく影響していると考えられている。

3-2-3 イオンビーム蒸着

(Ion Beam Deposition)

この方法の特長は基板に入射する分子は蒸発物質のイオンだけで、その他のいわゆる中性分子等は全々付着しないことである。イオンのみの薄膜を作ることはかなり行なわれているが、いずれも基板に入射する粒子の中には、イオンの他、励起分子、中性粒子が含まれているものばかりであった⁸³⁾。矢木らのイオンビーム蒸着装置^{84), 85)}は、90°偏向磁場を持っているので、基板には目的とす

図9 スパッタ形イオン源を用いたイオンプレATING概念図

図10 金属薄膜形成用イオンビームスパッタリング装置

るイオンのみ入射する。（図8）

これは、半導体結晶にイオンを打込むいわゆるイオンインプランテーション装置を工夫改良したもので、イオンビーム蒸着本来の目的を達成できる装置であるが、蒸着速度が小さいので目下は研究用に使われている。

この他にイオン化の方法は異なるが図9のようにイオン化室内でスパッタリング現象を利用してイオンを作り、非常に細いノズルからイオンを高真空側に引き出し基板に付着させる方法もある⁸⁶⁾。

3-2-4 イオンビームスパッタリング法

(Ion Beam Sputtering)

これは真空中に置かれた蒸着物質のターゲットに、イオン銃でイオンを照射してスパッタリングを行なう方法である⁸⁶⁾。基本的には図10のような構成から成り立っている。ガスを利用したスパッタリング法と異なり、 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr 程度の圧力中でもスパッタリングが可能である。イオン銃には不活性ガスを導入して熱電子でイオン化するデュオプラズマ型が多く用いられている。

一方IBS法はスパッタリング現象の理論的解明に大役を果たしているが、大電流イオンビームが容易にえられないために、十分な成膜速度がえられないのが現状である。

図11 IP法でえられた金薄膜

(A) 直流放電方式 (B) 高周波励起方式

Ar Gas Pressure : 5×10^{-4} Torr
R.F. Power : 200 W
Accelerating Voltage : -200 V
Substrate Temperature : 200 °C

図12 イオン粒子のスクリーニング効果

4. イオンプレーティング法でえられた膜の構造

4-1 イオンの存在と膜構造

基板に入射する粒子が持っている運動エネルギーは真空蒸着で 1eV 以下、スパッタリングで約 10eV といわれている。イオンプレーティングの場合、直流加速電圧に従って数 keV もの運動エネルギーを持ちうる。

このように種々の電界によって作用を受ける粒子は、イオンと電子があるが、基板上での膜生成過程ではイオンが及ぼす影響が大きい。このためイオンプレーティング法では基板に到達するイオンの数が真空蒸着法に比べて多いので、えられた膜には色々な効果が顕著に現われる。一般にイオンが膜構造に及ぼす効果は、単結晶膜になりやすくエピタキシャル温度が下がる場合がほとんどである。この理由はまだ明らかではないが、解離エネルギーを持ったイオンが安定になろうとするために、他の励起粒子、中性粒子と結びつきやすいために思われる。よって中性粒子などの存在しないイオンのみを基板に入射させたイオンビーム蒸着では、むしろ条件的に単結晶化しにくいと思われ、単結晶化には中性粒子の存在が必ず必要であると考えられる。

基板が岩塩やガラス板などの電気的絶縁物の場合は、基板上でイオンはそのままの状態で残留しているため、電気的導体基板でそれがアースされている場合よりも単結晶化しやすい。アルゴンのようなガスイオンが存在すると、基板表面の物理的クリーニングによって基板表面のポテンシャルが変ると共に、核生成に必要な site が一様にでき、真空蒸着の場合とはかなり様子が異なる。

図11にDCIP法、RFIP法によって岩塩の(001)劈開面上にえられた金薄膜の透過電子顕微鏡写真と、電子線回折図形を示す。両方法とも膜は(001)方位をとりやすく積層欠陥(Stacking Fault)がはっきりと認められる。

図13 FOMの概念図

基板直前にグリッドを置いて基板に入射するイオンをスクリーニングした場合と、そうでない場合にえられた膜の走査型電子顕微鏡写真(SEM像)と膜表面の反射電子線回折像(RHEEDパターン)を図12に示す。

これらの結果よりイオンの存在が膜構造に及ぼす効果ははっきりと認められる。

IP法では、プレーティング中も基板表面はガスイオン、蒸発物質のイオンなどの衝撃を受けており、その中で粒子が凝結するのであるから、膜の構造にも興味が持たれる。Charmichael⁸⁹らは膜のでき具合を評価するのに“Figure of merit of Morphology”(FOM)を導入した。これはFOM値を0から100まで分割して考え、その値で膜の様子を評価しようというものである。例えばFOMが「100」というのは高密度で平滑な面を持つ膜で、FOM「0」は粒子が大きく粗面を持つ膜であり、FOM「50」はその中間である。そして600°Cの基板上にCuのイオンプレーティングを行い次のことを見いだした。FOMは、ガス圧力、基板に対するイオン衝撃電力、成膜速度、基板温度の四要素の組合わせで決まり、例えば高いガス圧力(低真空)でFOM値の大きい膜を作成するには、成膜速度をより遅く、イオン衝撃電力を大きめに選択する必要がある。成膜速度を速くしてFOM値の大きい膜をえるには、より低いガス圧力(高真空)中でイオンプレートした方が良好な結果をえることができる。このような観点からも理解できるように、一般的に粒子がち密で滑らかな表面を持った膜をえるには、より低圧力で成膜速度をやや遅くしたプレーティングが望まれる。

4-2 RFIP法でえられた膜の構造

前述の如く、膜の構造に一番影響を与えるのはガス圧力である。SEMで少し厚めの膜を観察すると、高いガ

図14 作製法の違いによる膜構造

R.F. Power : 200 W
 Accelerating Voltage : -1.0 kV
 Substrate Temperature : 200°C

図15 圧力の違いによる膜構造

Ar Gas Pressure : 5×10^{-4} Torr
 R.F. Power : 200 W
 Substrate Temperature : 200°C

図16 膜構造におよぼす加速電圧効果

図17 異状粒子 { (A) 金膜中にみられるウィスカー
 (B) らせん転位を持つ金粒子

ス圧力中で作られた膜は、基板面に垂直方向に柱状組織 (Columnar Structure) が現れ、低いガス圧力中ではこの構造が消えて粒子のち密な膜がえられる。このことは方法の違いにもはっきり現われ、図14にその一例を示す。図15はガス圧力の違いによる膜構造を示す。

絶縁性基板と導電性基板の両方を一緒に保持し、加速電圧を変えて作った膜の写真を図16に示す。この図のRHEEDパターンから分かるように、結晶化は必ずしも加速電圧の大きい方が良好とは言えず、基板に入射してくる粒子の運動エネルギーのみが結晶成長に寄与するとは思われない。

イオンブレーティングのもう一つの特長に異状粒子が見られることである。代表的な写真を図17に示す。このような現象はRFIP法で実験条件を選択することにより現われる特長である。よって膜成長過程において結晶性が極めて良いと思われるが、異状粒子が現われる過程の解析はまだ行っていない。

プラズマ内で放電と共に起る電子現象としては、

(1)拡散, (2)再結合, (3)付着 などがあり、またプラズマ内で起こりうる化学反応の代表的なものには、

- (イ) 電子の衝突による原子、分子のイオン化
- (ロ) 再結合イオン化
- (ハ) イオン-分子間反応
- (ニ) 生成物をうる反応

などの種々な反応が行なわれるが、この中でも解離エネルギーやイオン化ポテンシャルの違いにより画一的なものではなく、起りやすいもの、起りにくいものがある。一般的には活性な元素は、イオンや励起分子となっても反応性に富むが、いずれにしてもプラズマ内での化学反応の解明は十分行われていないのが現状である。

実際にRFIP法での反応は、上記のいずれかの現象が起っていると思われる。例えば酸素放電中でインジウムを蒸発させると、装置内のガス圧力が減少しインジウム粒子とガスが反応していることが分かる。このように蒸発粒子とガスとの反応により装置内のガス圧力が減少する度合は、反応ガスと蒸発物粒子との組合せにより異なる。酸化物を形成する時のガス圧力の減少は比較的大きく、窒化物でもチタンなどの金属と、窒素の組合せは大きい。より反応効果を大きくするには、RF電力の増加、適度の蒸発速度、 $\sim 10^{-4}$ Torr 台のガス圧力で反応領域が求まる。これらのことは酸化物のみならず窒化物、炭化物、硫化物などの薄膜を作る時も傾向は全く同じである。

金属とガス分子との反応とは多少異なるが、二種又は三種の金属同志の反応もあり、いわゆる「合金」である。真空蒸着法では金属の蒸気圧が異なる場合の、合金

膜を作るのはかなり難しいとされており、フラッシュ法などの方法が考えられている。I P法では蒸発源を二つ又は三つ用いて、アルゴンガス放電中で同時に蒸発させる方法、合金そのものをかなり速い蒸発速度をえられる方法（例えば電子ビーム蒸発）で蒸発させれば、真空蒸着法より容易に合金膜を作ることができる。この理由も未だ明らかではないが、R F放電によりイオン化、励起されたガスや粒子がR F電界の影響を受けて、かなり複雑な挙動を示し金属同志の反応に寄与するものと思われる。

一方I B E法でえられた膜にも変化が見受けられる⁸⁷⁾。例えば化合物半導体の一つであるInP膜について、I B E法とM B E法の両方法でえられた同程度の膜厚を持つ試料について比べると、I B E法でえた膜の方がエピタキシャル温度が60°~100°C程度低い所に存在するようであり、また二つのビームが交叉する所に置いた電界の影響も見受けられ、基板に入射する粒子の中にある僅かのイオンが、膜の物性を左右するようである。また金属膜の諸特性については、吉原らの報告がある⁸⁸⁾。

5. おわりに

イオンプレーティングが一般に行なわれるようになってからまだ日が浅く実用例も少ないが、最近この技術を応用した製品が出廻るようになってきた。特に金属の表面処理関係では、従来の湿式めっきにおける廃液処理問題からI P法に少しずつ移行する動きがあり、特にカドミウム、クロムなどが公害問題とされている。カドミウムに代わる金属としてアルミニウムがクローズアップされ、I P法でえられた20 μ m程度のものは、塩水噴霧試験で100時間経過しても鉄錆を生じない結果がえられている。このようなテストに耐えることは容易ではないが、少しずつ良好な結果がえられている。

膜生成手段としてのI P法は、生産性、作業性、膜質評価など多くの問題を十分検討した上で決められなければならない。最近ではガス圧力設定や蒸発速度のコンピュータ制御方式も企画されており、特に反応性I P法の利用が増えると予測される。

以上イオンプレーティングについて、種類、原理、膜構造などについて概説したが、「金属表面技術」読者の一助になれば幸いである。

用語の解説

励起 (excitation)

パウリの禁制律に従って、最低単位の状態にある原子、分子に、外部より何らかのエネルギーを与え、基底状態よりも高いエネルギー状態に移る現象。

電離 (ionization)

励起状態が進み、核外電子が原子核の影響外に逸脱し

て、自由電子と正イオンに分離する現象。

負グロー (negative glow)

真空放電において、管内の圧力を適当に保つと放電が管内をほぼ一様に満たす。この状態で陰極付近に現われる青白い輝きを生じる部分。

解離エネルギー (dissociation energy)

多くの原子や分子を含む粒子が、それより軽い分子、原子に分解するために必要なエネルギー。

ウィスカ (whisker)

スズの電気めっき層から生じたひげ状の結晶につけられた“あだ名”であったが、現在ではもっぱらひげ結晶の代名詞として用いられている。

文 献

- 1) D. M. Mattox; Film Deposition Using Accelerated Ion, *Electrochem. Technol.*, **2**, 295 (1964)
- 2) T. S. Spalvins; Bonding of Metal Lubricant Film by Ion Plating, *Lubrication Eng.*, **27**, 40 (1971)
- 3) 宮川行雄, 西村允, 野坂正隆; 潤滑薄膜について, 表面処理ジャーナル, 特集号, p. 191 (1974, 表面処理ジャーナル社)
- 4) 松原清; イオン化静電メッキ法, *真空*, **16**, 200(1973)
- 5) 松原清; イオン化静電メッキについて, 本誌, **24**, 471 (1973)
- 6) 清水啓三, 川勝久三; イオン源, *真空*, **14**, 418(1971)
- 7) 岡本幸雄, 玉河元; R F イオン源, *応用物理*, **38**, 1114 (1969)
- 8) 菅田栄治編; 電子・イオンビームハンドブック, p. 73 (1973, 日刊工業新聞社)
- 9) S. Aisenberg and R. W. Chabot; Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 104 (1973)
- 10) 小宮宗治; イオンを使った薄膜製作, *応用物理*, **46**, 185 (1977)
- 11) 柴田英夫, 小宮宗治; イオンプレーティング装置, 電気学会電子装置研究会資料, EDD74-24 (1974)
- 12) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael; Investigation of Hot-Filament and Hollow-Cathode Electron-Beam Techniques for Ion Plating, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 99 (1971)
- 13) C. T. Wan, D. L. Chambers and D. C. Carmichael; Effect of Processing Conditions on Characteristics of Coatings Vacuum Deposited by Ion Plating, *Proc. 4th. Int. Conf. Vac. Metallurg.*, p. 231 (1974)
- 14) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏; 高周波イオンプレーティング装置, *応用物理*, **42**, 687 (1974)

- 15) Y. Murayama ; Structure of Gold Thin Films Formed by Ion Plating, Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 1, 459 (1974)
- 16) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏 ; イオンプレーティング, 応用物理, **47**, 485 (1974)
- 17) Y. Murayama : Thin film formation of In_2O_3 , TiN and TaN by rf reactive ion plating, J. Vac. Sci. Technol. **12**, 818 (1975)
- 18) 松本政之, 村山洋一 ; 反応性RFイオンプレーティング法による In_2O_3 膜, 電気学会論文誌, **A455**(1976)
- 19) R. F. Bunshan and A. C. Ranghuram ; Activated Reactive Evaporation Process for High Rate Deposition of Compounds, J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1385 (1972)
- 20) A. C. Ranghuram and R. F. Bunshan ; The Effect of Substrate Temperature on the Structure of Titanium Carbide Deposited by Activated Reactive Evaporation, J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1389 (1972)
- 21) W. Grossklauss and R. F. Bunshan ; Synthesis and morphology of various carbides in the Ta-C system, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 811 (1975)
- 22) J. R. Morley and H. R. Smith ; High Rate Ion Production for Vacuum Deposition, J. Vac. Sci. Technol., **9**, 1337 (1972)
- 23) S. Komiya and K. Tsuruoka ; Production and Measurement of Dense Metal Ions for Physical Vapor Deposition by a Hollow Cathode Discharge, Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2, Pt 1, 415 (1974)
- 24) S. Komiya and K. K. Tsuruoka ; Thermal Input to Substrate During Deposition by Hollow Cathode Discharge, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 589 (1975)
- 25) 小宮宗治 ; HCD法による蒸着技術, 本誌, **29**, 166 (1978)
- 26) T. Takagi, I. Yamada, M. Kunori, S. Kobiyama ; Vaporized metal cluster ion source for ion plating, Proc. 2nd Int. Conf. on ion Source., p. 790(1972)
- 27) 高木俊宜, 山田公, 九里聖敏, 小檜山重光 ; イオンめっき用金属蒸気クラスターイオン源, 電気学会電子装置研究会資料, EDD-73-23 (1973)
- 28) T. Takagi, I. Yamada, K. Yanagawa, M. Kunori and S. Kobiyama ; Vaporized-Metal Cluster Ion Source for Ion Plating, Japan J. Appl. Phys., Suppl. 2 Pt 1, 427 (1974)
- 29) 高木俊宜, 山田公 ; クラスターイオンビーム蒸着とその応用, 電気学会全国大会シンポジウム, **S-57**, p. 110 (1975)
- 30) A. Y. Cho ; Morphology of Epitaxial Growth of GaAs by a Molecular Beam Method: The Observation of Surface Structures, J. Appl. Phys., **41**, 2780 (1970)
- 31) A. Y. Cho and I. Hayashi : p-n Junction Formation during Molecular Beam Epitaxy of Ge-Doped GaAs, J. Appl. Phys., **42**, 4422 (1971)
- 32) Y. Murayama ; Structure of GaAs and Gap thin film formed by rf ion beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 876 (1975)
- 33) S. Aisenberg and R. W. Chabot ; Ion-Beam Deposition of Diamond-like Carbon, J. Appl. Phys., **42**, 2953 (1971)
- 34) 矢木邦博, 田村昌三, 徳山巍 ; Ion Beam Depositionによる薄膜の作成, 学振131委, 第68回研究会資料 (1974)
- 35) 矢木邦博, 田村昌三, 徳山巍 ; イオンビームデポジション法による薄膜の形成, 電気学会全国大会シンポジウムS5-4, p. 99 (1975)
- 36) 土岐和之, 古賀喜久雄, 金谷光一 ; イオンビームスパッタリング装置とその応用, 電気学会電子装置研究会資料, EDD-73-21 (1973)
- 37) 菊池良己, 村山洋一 ; イオンビームエピタキシー法によるInP薄膜の成長過程と電気的特性, 電子通信学会技術研究報告資料, SSD77-45 (1977)
- 38) 吉原秀雄, 木内幹保, 青木武, 梅村茂 ; 銀イオンプレーティング膜の諸特性, 日本金属学会誌, **41**, 999 (1977)