

小特集

多様な PSI 現象

3. プラズマプロセス装置におけるプラズマ・表面相互作用

3.3 プラズマインプランテーション

行 村 建
(同志社大学工学部)

PSI in Plasma Processing Devices
Plasma Implantation

YUKIMURA Ken

Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321, Japan

(Received 25 December 1998)

Abstract

This paper describes PBII (Plasma-Based Ion Implantation). In PBII a target material is immersed in a plasma and pulsed high voltage with a negative polarity is directly applied to the target with three-dimensional shapes for realizing uniform ion implantation. Gaseous and non-gaseous plasmas are employed. When the pulsed voltage is applied to the target material, an ion sheath is formed around the target material and ions are implanted into the target material. The ion motion is described using the Child-Langmuir theory. The conditions for conformal ion implantation into the target material are discussed in terms of time evolution of the sheath expansion into the plasma. Pulsed plasma is seen as a method to establish conformal implantation. Finally, the application of PBII is described.

Keywords:

PBII, PSII, PIII, ion implantation, plasma

3.3.1 プラズマを用いた三次元イオン注入とは

プラズマ中におかれた三次元形状の基材に、接地された真空容器に対し負の高電圧パルス印加すると、基材の周囲にはイオンシースが形成され電圧のほとんどはシースに加わる。シースの形状は基材の輪郭に沿うため基材の周囲から一様にイオンが注入される。模式図を Fig. 1 に示す。回転機構や新たなイオン源の設置もなく、真空容器内にはプラズマと基材があるのみである。装置構成は簡単になり、大量の基材を処理できる。このようにプラズマ中に浸された基材にパルス電圧を印加し基材へのイオン注入を図る方法をプラズマイオン注入という。

プラズマイオン注入法は、工具の表面改質による寿命

の向上、高温下での材料腐食の防止、タービンプレードなどの大型かつ精密部材の硬度の増加などエンジニアリング部材への適用が期待されている。さらに医療への応用も可能である。例として人工骨や人工血管へのイオン注入があげられる。人工骨の場合には生体となじませることや可動部の摩耗の防止などが目的である。一方、それぞれの部材は一個、一個が異なり、複雑な形状を持つ。平面とか円筒面などの簡単な形状ではなく、複雑な形をする三次元部材へ均一にイオン注入を行おうとする場合、イオン流は一次元であるよりも部材に沿って作られたシースから出発して基材に向かう三次的な流れである方が望ましい。プラズマイオン注入は基材がプラズマ中

author's e-mail: kyukimur@mail.doshisha.ac.jp

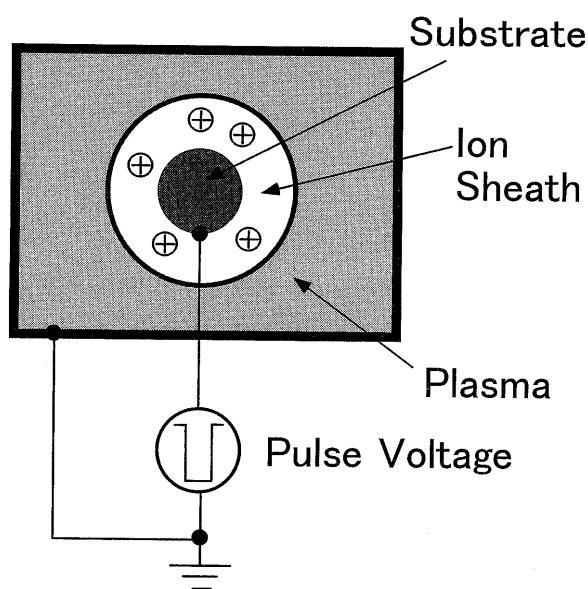


Fig. 1 Schematic diagram of plasma-based ion implantation into a substrate. An ion sheath is formed around the substrate in the plasma. A pulsed voltage is applied between the substrate and grounded chamber. When the plasma potential is negligible, the voltage is applied across the sheath.

に浸され、イオンシースが部材の周囲に形成されているため、均一なイオン注入を実現するのに適した方法といえる。さらに、基材に印加する電圧はパルスであり、生ずるイオン流は過渡的であって、イオンエネルギーは分布する。このため、後述するように基材の表面から内部にわたって注入イオンを分布させることができる利点もある。よって、基材表面からの改質が可能な方法である。

従来のイオン注入法は別に設けたプラズマ生成室からイオンを引き出してビーム状とし、基材に入射される。基材側から見ると一方向からのイオンの流れである。三次元の形状を持つ基材に一樣にイオンを注入しようとするれば、基材を真空容器内で回転させるなどの方法を取らねばならず、装置構成が複雑になる。また、大量の基材を同時に処理することは困難である。

三次元部材へのイオン注入は1987年にウィスコンシン大学のコンラッド (Conrad) 博士らにより提案された方法[1]であり、期を同じくして相次いで研究が開始された[2]。コンラッドらによって、PSII (Plasma Source Ion Implantation) と命名された。最近では、世界各国で研究が行われており、Plasma Immersion Ion Implantation (PIII, PI³, ローレンスバークレイ国立研究所, Australia), IONCLAD (ジェネラルモータース商標),

PLAD (Varian 商標) などが名称として用いられている。当初より、共通用語として、Plasma-Based Ion Implantation (PBII) がよく用いられている。1998年6月に第4回のワークショップがアメリカで開かれた。なお参考のために第1回から第3回までのワークショップでの論文[3-5]を紹介する。

3.3.2 基材にパルス高電圧を印加する

基材への電圧の印加は直流ではなくパルスである。通常、基材へは正イオンの注入が行われるため、接地に対し負電圧の印加であり、後述するように電圧値 10~100 kV, パルス幅 10~50 μ s (繰り返し 2 kHz (最大)) が加えられる。

電圧を基材に印加することによりプラズマ中の電子は発生する電界により斥力を受け基材から遠ざかる。基材の周囲には正イオンのシースが作られ、印加電圧のほとんど (プラズマの電位を無視すればすべての電圧) が加わることになる。シース内にある正イオンは印加される電圧により加速を受け、基材に引き込まれる。パルス電圧を印加するため、イオンは一定の流れではなく、定常状態になる前の過渡的な運動であって電流は時間的に変化する。言い換えれば、イオンのエネルギーは分布する。エネルギー分布を定性的に説明すれば次のようになる。電圧印加の直後では、基材の近くにあるイオンが基材に入りイオンのエネルギーはそれほど大きくはならない。時間の経過とともに、基材から遠くにあるイオンが基材に到達し注入されるようになり、注入されるイオンのエネルギーも大きくなる。エネルギー分布の理論解析は Lieberman [6,7] によって行われている。

Fig. 2 は基材内部のイオン注入分布のシミュレーション結果例[8]である。従来の一定エネルギーによるイオン注入では注入粒子が特定の深さに集中するのに対し、パルス電圧印加の場合には基材の表面より内部にわたり広く分布する点がよくわかる。直流の場合、一定の深さに注入されることはすでに定式化[9]されているところである。このように定常的なイオン流の場合イオンは特定のエネルギーを持つのみであり、PBII はイオンのエネルギーが広く分布する点で異なる。

以上をまとめると、PBII では基材がプラズマ中に置かれており、基材へ直接電圧が印加され複雑な形状を有する基材に対しても均一かつ全面にイオンが注入される。基材に印加される電圧はパルスであるため、生ずるイオン流は過渡的でありエネルギーは時間的に変化する。このため基材の表面から内部にわたって注入領域が

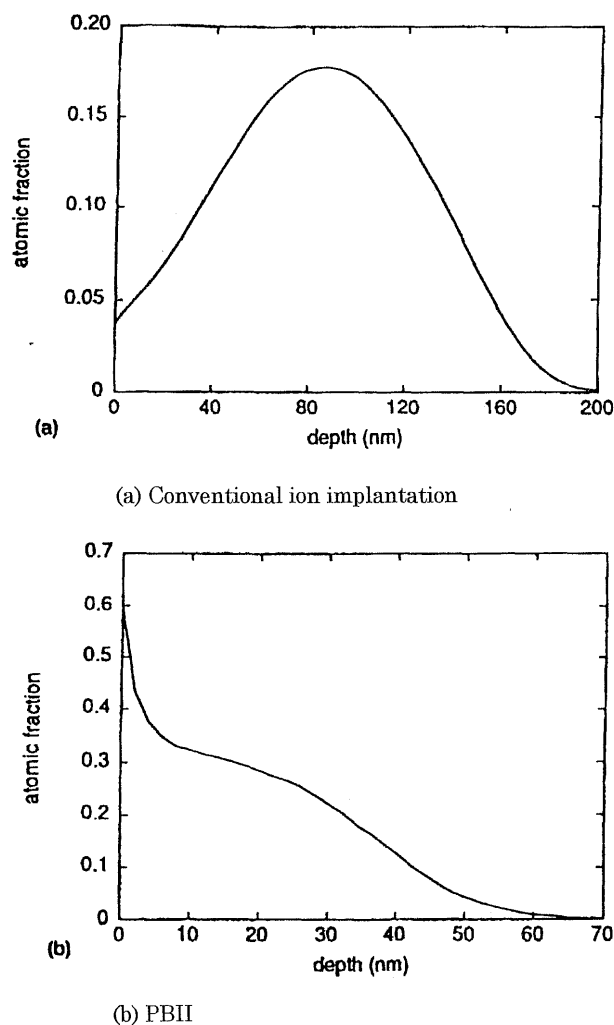


Fig. 2 Comparison of ion implantation profiles of DC and pulsed bias cases. These are simulation results. The titanium ions are implanted into a silicon substrate at the dose of 10^{17} cm^{-2} for the applied voltage of 100 keV DC (a) and 20 keV at 50% duty cycle (b).

広く分布する。従来のイオン注入装置は一次元的な流れであって、イオン注入深さは特定の所に集中する。

イオン種については Li, C, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf, Ta, W, Ir, Pt, Au, Pb, Bi, Th, U など50種近い金属イオンの注入が実施されている[10]。イオンの平均価数は1ないし2である。価数は最大で4～5の値に達する。ガスイオン種については, N_2 , O_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 などが利用されている。最近では金属成分を持つ有機金属ガス, たとえば $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Si}$) などを用いられ始めている。

3.3.3 プラズマの発生と基本構成

プラズマを生成する際、構成する種ガスとなる成分は常温で気相のものと固相のものがある。固体材料の例としてはカーボンがあげられる。

気体プラズマとしては高周波放電、マイクロ波放電などがあり、金属プラズマでは外部エネルギー源による金属成分の蒸発や金属陰極の接点解離アークをきっかけとする真空アーク放電が代表的である。最近では、基材に印加するパルス電圧により真空容器内にパルスグロー放電を発生させ、印加電圧自身によりイオンを基材に引き込む方法も提案されている。

イオン注入のために基材に印加される高電圧は電圧導入端子により基材に加えられる。観測波形の例を Fig. 3 (a), (b) に示す。それぞれ、印加電圧と基材を流れる電流波形である。印加電圧は方形波であるが、電流は初期にピークに達しその後定常的な電流波形となる。一方、観測される電流の成分としてイオン電流に加えてイオンが基材に衝突することによって発生する二次電子による成分なども含まれる。

3.3.4 物理

プラズマ中におかれた基材に負のパルス電圧を加えると、基材を取り囲んでいたプラズマ中の電子は斥力を受け、電子プラズマ周波数の逆数程度で速度で基材から遠ざかる[11]。イオンは電子に比べ質量が大きいため電圧の印加直後ではその場所に滞在する結果、プラズマと基材の間には正イオンのみの存在するシース（マトリックスシース[11]という）が形成される。印加電圧のほとんどはマトリックスシースに加わり、イオンはその電界により基材に向かって加速される。イオンシースのプラズマ端側からは次々と新たなイオンが供給される。イオンの新たな供給のためにシース端は時間の経過とともに基材から離れプラズマの内部に広がって行く。所定の時間（後述の式(5)）を経過すると定常的な流れとなる。パルスの終了とともにプラズマは基材の周辺に戻ってくる。

シースの運動とイオン電流についての理論[6,7]のあらましは以下のとおりである。ここでは一次元の流れを考える。マトリックスシース形成の後、シース内のイオンは無衝突であって、チャイルド・ラングミュア則[12]が成立するものと仮定する。厚さ s のイオンシースに電圧 V_0 が印加される場合、流れる電流密度 j_c は、式(1)で表される。

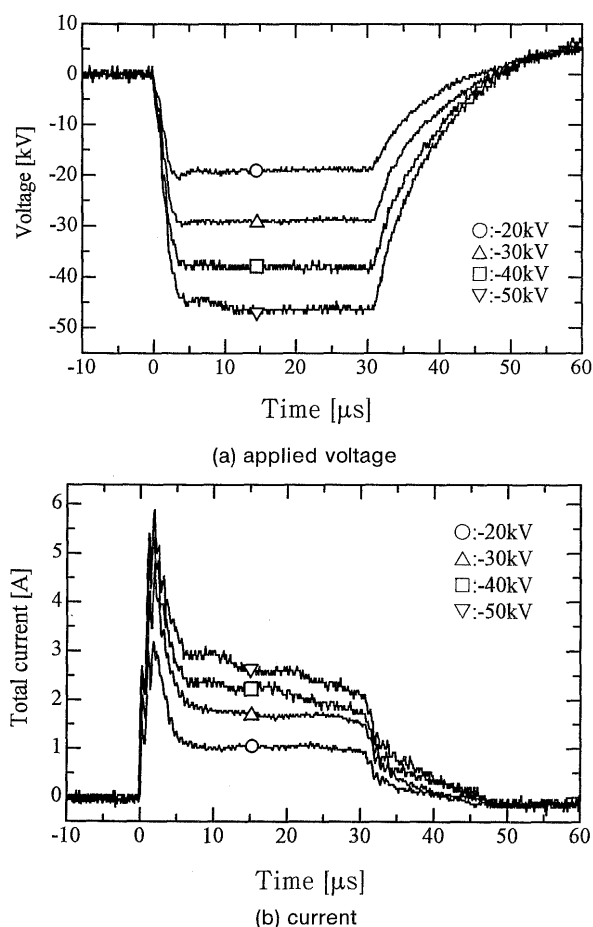


Fig. 3 Waveforms of pulsed voltage applied to the target (a) and current through the target (b). The applied voltage shown in the figure (a) is rectangular shape with a rise time of about 1.5 μs and the pulse duration is about 30 μs . After 30 μs of the voltage pulse, the voltage gradually decreases due to the deposition of the inductive energy stored around the wiring of the transformer for raising up the voltage from the modulator output. A diode is used for cutting the reversed voltage from the modulator output. It is found in the figure (b) that the current peaking at about 2 μs gradually decreases and approaches a stationary state. The current includes the component of the secondary electron current.

$$j_c = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{s^2} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 と e は、それぞれ、真空の誘電率と電子電荷を表し、 M はイオンの質量である。 j_c はシースエッジでイオンシースに入るイオン電流に等しい。シースの広がりによる成分といわゆるボーム速度 u_B による2成分からなると考え、時間を t として、

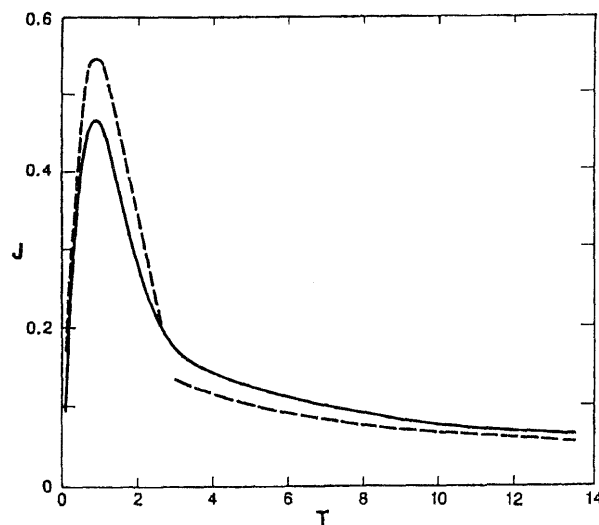


Fig. 4 Normalized ion current waveform. The waveform shown by the broken lines is based on the theory introduced in this review. It is seen that the current has a peak and the gradually decreases. The solid line shows a result based on the hydrodynamic model that is introduced in the references [6] and [7]. The values are normalized.

$$en_0 \left(\frac{ds}{dt} + u_B \right) = j_c \quad (2)$$

が成立する。マトリックスシースの厚さ s_0 とイオンの特性速度 u_0 はそれぞれ、式(3)と式(4)のようになる。

$$s_0 = \left(\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$u_0 = \left(\frac{2eV_0}{M} \right)^{1/2} \quad (4)$$

なお、 u_0/s_0 はイオンプラズマ周波数 ω_{pi} を表す。式(1)と式(2)より、電流の時間変化波形を得ることができる。結果をFig. 4 [6,7]に示す。ここで、電流密度と時間は、

それぞれ、 $J \left(= \frac{j_c}{en_0 u_0} \right)$ (n_0 : プラズマ密度) と

$T = \omega_{pi} t$ にて規格化されている。規格化された電流密度 J の最大値 $J_{\max}$ は規格化時刻 $T_{\max} \approx 0.95$ において約0.55である。マトリックスシース端にあるイオンが基板に到達する時刻 $T \equiv \omega_{pi} t \approx 2.7$ であり、 $J(2.7) \approx 0.19$ となる。

同時にこれらから得られるパラメータとして、シースが定常的なチャイルド・ラングミュア則を確立する時刻 t_c やシースの伝搬距離 s の時間変化を表す関係式が得ら

れる。これらをそれぞれ、式(5)と式(6)[13]に示す。

$$t_c \approx \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{1}{\omega_{pi}} \left(\frac{2V_0}{T_e} \right)^{3/4} \quad (5)$$

$$s = \left(\frac{4}{3} \epsilon_0 \right)^{1/3} \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/6} \frac{V_0^{1/2}}{(en_0)^{1/3}} t^{1/3} \quad (6)$$

一例として、 $V_0 = 100 \text{ kV}$ 、 $n_0 = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 、 $T_e = 4 \text{ V}$ 、イオン種としてチタンを考え、 $M = 8 \times 10^{-26} \text{ kg}$ とすると、マトリックスシースの厚さ s_0 は約 3 cm 、シース内のイオンの速度 u_0 は約 $63 \text{ cm}/\mu\text{s}$ である。イオンプラズマ周波数は約 19 MHz となる。また、ボーム速度は、約 $0.28 \text{ cm}/\mu\text{s}$ であって、定常状態にあるイオンシースの厚さ s_c は約 23 cm である。定常状態に達する時刻 t_c は約 $27 \mu\text{s}$ である。シース伝播および伝播速度の時間変化は Fig. 5 [13] のようになる。

以上は平面状の基材にステップ電圧が印加された場合であり、イオンの流れは一次元である。実際には次のような現象があり、それぞれについて理論解析がなされている。

- (1) 印加電圧は有限の立ち上がり立ち下がり時間を持つ[14]。
- (2) 試料は立体であり、パルス電圧を印加したときの電界の分布は一様でなくなる[15]。関連してプラズマシースを二次元として扱う[16]。
- (3) 試料の材質は常に導体ではなく、絶縁体の場合もあり、誘電体を介するイオンシースの形成がある[17,18]。
- (4) プラズマをパルスとし、かつ基材にパルス電圧を印加したときのシースの挙動について検討する[19,20]。

3.3.5 一様な注入とパルスプラズマの形成

PBII は三次元の形状物へのイオン注入が可能である点に特徴を有するが、どのような形状にも対応できるのだろうか、という問題が起こる。たとえば深溝の壁面や底部、刃先などの先端部など部所にかかわりなく一様な注入が要求される場合がある。基材への一様な注入とは基材の面に沿ってイオンシースが形成されることが第一の要件となる。イオンシースと基材を表す模式図を Fig. 6 に示す。基材に対しシースが広がりすぎると基材に一様な注入は期待できない。すなわち一様な注入とは、シースの広がりを抑えることといえる。

ここでは基材にパルス電圧を印加し、イオン流が一次

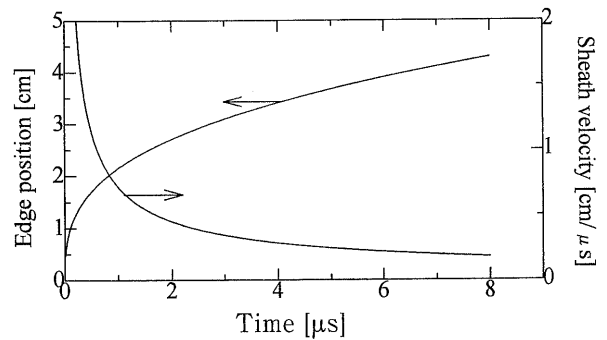


Fig. 5 Time evolution of the sheath edge and sheath velocity. The ion sheath expands into the plasma according to Eq.(6). The sheath velocity is large at the initial stage and gradually decreases.

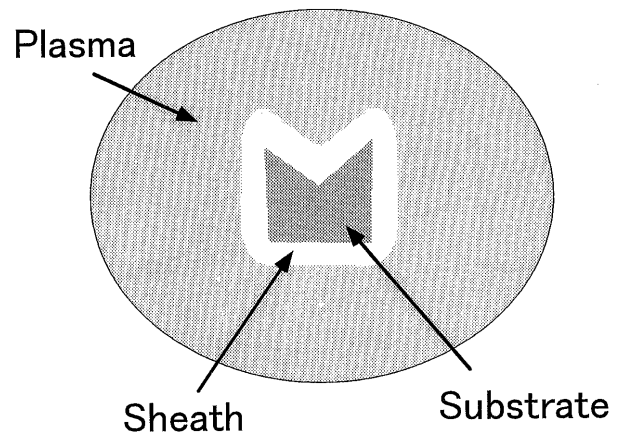


Fig. 6 Schematic diagram of conformal ion implantation into a material with three dimensional shapes. In order to implant the ions uniformly into all of the portions of a V-shaped substrate, the ion sheath is desirable to be positioning just around the substrate. When the sheath is in a position far from the substrate, the ions can not be uniformly implanted into the substrate. Thus, the sheath expansion should be suppressed in order to realize the conformal ion implantation.

元である条件下で考える。シースの広がりとは式(6)にて表される。式(6)に適当な数値を代入し、シースの広がりとはプラズマの密度を計算した結果を Fig. 7 [21] に示す。

図よりわかるように例えばシース長を 3 cm 以下とするには基材への印加電圧 $50 \sim 60 \text{ kV}$ 、印加パルス幅 $1 \sim 2 \mu\text{s}$ となる。このときプラズマ密度は $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である。一方、十分なイオンエネルギーを得るためにはシース内で中性粒子との衝突を避け、無衝突とする必要がある。以上より基材への一様な注入のためには低気圧中で高密度のプラズマを生成し、短パルス高電圧を基材

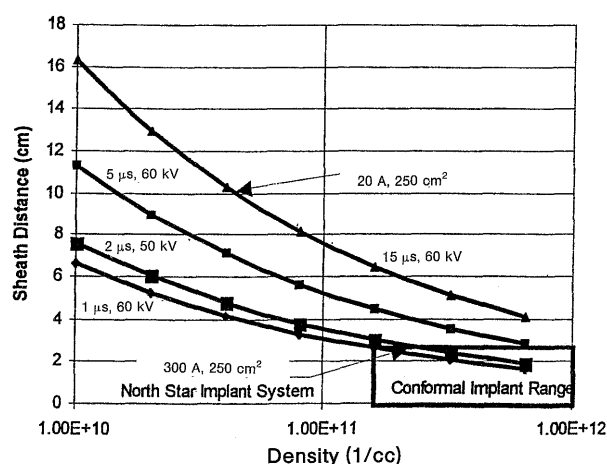


Fig. 7 Relationship between sheath distance and plasma density with parameters of pulse width and applied voltage. The sheath size is inversely proportional to the plasma density to the power of one third as seen from Eq.(6). For the suppression of the sheath expansion to realize the conformal ion implantation, high plasma density and the short width of the pulsed voltage are the essential conditions.

に印加するのがよい。

高密度プラズマの生成は従来より多くの解説や研究発表がなされている[22]。高密度とするためにはプラズマをパルス化するのも一法である。エネルギーの時間的、空間的な集中が図られる。

パルスプラズマをPBIIに適用すると、以下のようなメリットも生ずる。

第一に、基材に加えるパルス電圧と同期をとることにより堆積作用をなくしてイオン注入のみを行い注入効率の増加を図ることができる。第二にプラズマ電源の利用効率をあげることができる。第三に基板冷却の効率化があげられる。第二の電源の効率化については第一の場合と同様に同期をとることにより同一電源容量の下で堆積に使っていた時間帯のエネルギーをパルスプラズマのエネルギーに利用する。プラズマ電流の増加が期待でき、単位時間あたりのイオン注入量が増加するので、プロセス時間を短くできることが期待される。一方、定常放電の場合に得られるイオン注入量と同じにする場合、電源容量の軽減が図られ、装置の冷却システムの容量なども低くでき、装置コストの低下にもつながる。

パルスプラズマとして、グローおよびアーク両者の生成が試みられ、バーストプラズマ(rfやマイクロ波プラズマに対し一定の期間プラズマを点灯し、これをくり返して行う。逆に言うところあるパルス幅のプラズマにrf

やマイクロ波による変調を加える。)である場合といわゆるコンデンサの放電などを用いた1ショットパルスを繰り返して行う場合が見られる。

バーストパルスプラズマの例は、ICP(Inductively Coupled Plasma)においてみられる。0.13 Paの窒素雰囲気中で、100–300 kHzの高周波放電のバースト波を100 μs継続させ、約1 kHzのくり返しにて行い、プラズマ中の最大電子密度 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (プラズマ発生直後)、プラズマの広がり速度5–10 km/s(ピーク電流30 A時)が得られている[23]。イオン注入のためにはプラズマの膨張を考慮して、プラズマの到達時刻に合わせて基板に負の高電圧(–50 kV程度)が印加される。

1ショットパルスの例としては、カーボン電極を用い、パルス幅500 μs、1波の正弦波電流(ピーク約3.5 kA)を作り、同期して20 μs程度のパルス幅で、–20～–50 kVの高電圧を基板に繰り返して印加し、カーボンイオンが注入されている。プラズマ密度はイオンビームの取り出し口で $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ が達成されている[24]。

パルスプラズマを用いたPBIIの課題として、立ち上がりの速いパルス電圧の生成、システム内の漂遊容量、分布インダクタンスの軽減があげられる。高電圧発生装置のスイッチとしては、真空管、サイラトロン、IGBTなどが用いられる。装置保護やパルス生成に伴う雑音による誤動作の防止のため、クローバ回路(主コンデンサの電荷を放出させスイッチを保護する)やブランキング回路(基材の周囲で起こるアークの消弧と雑音から装置を保護する)回路が設けられる。

3.3.6 イオン注入例

米国ロスアラモス研究所(LANL)とウィスコンシン大学およびジェネラルモータースの共同研究によって行われた自動車シリンダへのDLC(Diamond Like Carbon)コーティングがあげられる[25]。DLCはアモルファス状であり表面は固くて耐久性に富み、かつなめらかで滑りがよい。目的は自動車の軽量化にあり、アルミニウムのシリンダにDLC膜の堆積が行われている。DLC膜の厚さは5 μmである。

プロセスはFig. 8[25]のようになる。最初にアルゴンプラズマ中でスパッタ作用によりピストンの表面の洗浄を行う。第二にメタンガスを13.56 MHzの周波数でRFプラズマを発生させ、表面にDLC膜を堆積させる。これは最終段階に作られるDLC膜と基材との間の密着性をあげるためである。–20 kVのパルス電圧によりイオン注入と堆積を行う。次いで第二のプロセスで表面に

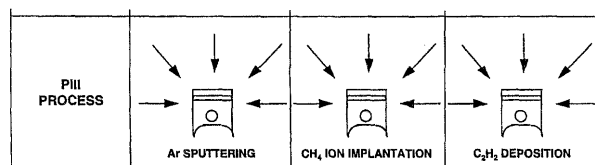


Fig. 8 PBII process of DLC coating on a vehicle cylinder. Between the process of the ion implantation by the methane plasma and ethylene one, the sputtering process is carried out by argon plasma.

付随的に付着したアモルファスカーボンを再度アルゴンプラズマを用いてスパッタして取り除き、最後は、エチレンプラズマにより所定の厚さの DLC 膜を生成する。

このように複数のステップを経て基材の表面改質とイオン注入が行われる。単にイオン注入のみでなく堆積作用をも同時に果たす加工法として PBII がとらえられようとしている。LANL とウィスコンシン大学では、新たに堆積とイオン注入が同時にできる三次元イオン注入装置の開発を行っており、PIIP (Plasma Immersion Ion Processing) と名づけ、イオン注入のみを行う従来の PBII 装置からより進歩した形であるとして位置づけている [26]。すなわち、PIIP はイオン注入のみでなく材料のプロセスをも同時に行うことを念頭に置いている。PIIP の例としては上述のガスプラズマのみでなく、金属プラズマの場合にも見受けられる [27, 28]。LANL の例を紹介する。三次元形状物への適用例ではないが、スチールや種々の金属の上に酸化エルビウム (Er_2O_3) を堆積させ、ガスイオン注入により接着性の改善が図られている。基本的なプロセスは上述のシリンダの場合と同様であるので省略するが、プロセス条件を Table 1 [27] に示す。ここでエルビウムアーク放電は陰極をエルビウムとし、磁気フィルタにより液滴を取り除く、いわゆる filtered cathodic arc の方式である。

上述のシリンダは円筒状であり、三次元形状とはいっても比較的単純な構造である。今後、多くの自動車部品、

たとえば、ターボチャージャーやギヤ部品、宇宙ロケットの先端部が高温に達してもそれに耐えられるような表面改質や薄膜の生成、直径 3 m 以上の大きさの印刷用ローラーの長寿命化のためのイオン注入など大型物、精密形状物、長尺物、パイプ内面への堆積やイオン注入などエンジニアリング部材への三次元イオン注入への期待は大きくなっている。

また、基材にクロミウム (Cr) を堆積し、イオン注入を施して接着性の改善も行われようとしている。従来のメッキに変わる方法として開発が急がれている。人工骨、人工血管の耐摩耗性の改善、滑り特性の改善など医療への応用なども開発の課題となっている。

これらの応用を実現するために基本的な形状物へのイオン注入実験も行われており、三角形やトレンチ構造物あるいは球へのイオン注入試験も見られる [29-31]。

3.3.7 今後の展望

PBII による複雑形状物へのイオン注入はプラズマ工学、材料工学、粒子ビーム工学、電気工学など多くの分野を包括する工学として花開こうとしている。その根底には環境への配慮も多くなされている。日本は米国から約 10 年遅れて研究がスタートしたが、最近多くの研究者、技術者がかかわるようになり、新しい産業創成への期待が寄せられている。

研究開発の技術的側面から見れば単にイオン注入のみでなく、基材の表面への堆積作用を同時に果たすことも要求され、材料開発のみでなく装置技術の面からも研究開発が行われている。たとえば、均一注入を実現するためには装置性能の改善が必要であろう。界面における生成材料と基材との相互作用等、材料物理の側面からの研究も必要であろう。

研究開発課題は多い。それは PBII 技術への期待の大きさの裏返しでもある。本稿では PBII のすべての内容について述べることはできなかったが、詳細については掲載している文献などを参考にいただければと思

Table 1 PIIP process for producing erbia coatings.

Process	Arc Pulses	Substrate Pulses	Gas Fill
1.Sputter clean		-500V DC bias, 30min	0.5mtorr argon
2.Implantation A	150k pulses $\times$ 50 μ s, 300A	-20kV, 20 μ s, 100Hz	0.2mtorr argon
3.Implantation B	150k pulses $\times$ 500 μ s, 100A	-20kV, 20 μ s, 100Hz	0.2mtorr O ₂
4.Deposition	4ms, 60A, 25Hz pulses to desired thickness	-500V, 20 μ s, 5kHz	0.2mtorr O ₂ filtered arc

ている。

参考文献

- [1] J.R. Conrad, J.L. Radtke, R.A. Dodd, F.J. Worzala and N.C. Tran, J. Appl. Phys. **62**, 4591 (1987).
- [2] I.G. Brown, J.E. Galvin, R.A. MacGill and R.T. Wright, Rev. Sci. Instrum. **58**, 1589 (1987).
- [3] J.R. Conrad, J.V. Mantese and D.J. Rej Ed., J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 815 (1994).
- [4] G. Collins Ed., Surf. Coat. Technol. **85**, 1 (1996).
- [5] W. Möller, R. Günzel and E. Wieser Ed., Surf. Coat. Technol. **93**, 158 (1997).
- [6] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York, 1994) p.526.
- [7] M.A. Lieberman, J. Appl. Phys. **66**, 2926 (1989).
- [8] I.G. Brown, A. Anders, S. Anders, M.R. Dickinson and R.A. MacGill, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 823(1994).
- [9] 山田 公：イオンビームによる薄膜設計（共立出版，東京，1991）p.25.
- [10] I.G. Brown, A. Anders, S. Anders, M.R. Dickinson, R.A. MacGill and E.M. Oks, Surf. Coat. Technol. **84**, 550 (1996).
- [11] J.R. Conrad, J. Appl. Phys. **62**, 777 (1987).
- [12] 高木俊宜：電子・イオンビーム工学（電気学会，東京，1995）p.18.
- [13] 向当正朗，大野一人，吉門進三，行村 建，R.J. Adler，鈴木泰雄：電気学会プラズマ研究会資料，EP-96-80 (1996).
- [14] R.A. Stewart and M.A. Lieberman, J. Appl. Phys. **70**, 3481 (1991).
- [15] T.E. Sheridan and M.J. Alport, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 897 (1994).
- [16] M. Hong and G.A. Emmert, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 889 (1994).
- [17] I.J. Donnelly and P.A. Watterson, J. Phys. D, Appl. Phys. **22**, 90 (1989).
- [18] P.A. Watterson, J. Phys. D, Appl. Phys. **22**, 1300 (1989).
- [19] 政宗貞男，行村 建，磯野僚多，門口敏秀：電気学会プラズマ研究会資料，EP-98-45 (1998).
- [20] 政宗貞男，行村 建：電気学会プラズマ研究会資料，EP-98-53 (1998).
- [21] R.J. Adler, Abstract from *4th Int. Workshop on Plasma-Based Ion Implantation*, 1A-5 (1998).
- [22] プラズマ・核融合学会誌，**73**巻12月号(1997)から**74**巻5月号(1988).
- [23] M. Tuszewski, J.T. Scheuer and R.A. Adler, Surf. Coat. Technol. **93**, 203 (1997).
- [24] T. Schuelke, T. Witke and J. Bruekner, Abstract from *4th Int. Workshop on Plasma-Based Ion Implantation*, 1B-3 (1998).
- [25] A.H. Hamdi, X. Qiu, G.W. Malaczynski, A.A. Elmousi, S. Simko, M.C. Militello, M.P. Balogh, B.P. Wood, K.C. Walter and M.A. Nastasi, Surf. Coat. Technol. **103-104**, 395 (1998).
- [26] K.C. Walter, M. Nastasi, N. Baker, M. Tuszewski and C. Munson, Abstract from *4th Int. Workshop on Plasma-Based Ion Implantation*, 1B-1 (1998).
- [27] B.P. Wood, K.C. Walter and T.N. Tayler, *Proc. 1st Int. Symp. Applied Plasma Science* (1997) p.83.
- [28] K. Yukimura, K. Ohno, M. Koto, S. Kurooka, Y. Suzuki, A. Kinomura, A. Chayahara and Y. Horino, Surf. Coat. Technol. **103-104**, 252(1998).
- [29] S. Mändl, N.P. Barradas, J. Brutscher, R. Günzel and W. Möller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **127/128**, 996(1997).
- [30] W. Ensinger, T. Hochbauer and B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol. **94-95**, 352 (1997).
- [31] W. Ensinger, T. Hochbauer and B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol. **103-104**, 218 (1998).