

空心阴极离子镀及其在工具工业中的应用(续)

小宫宗治(日本)

(根据讲学记录和讲稿整理, 未经本人审阅)

七、HCD铬厚膜的性质

1. 铬膜表面的观察

在改变基片电压的情况下, 用HCD法将铬沉积在纯的多晶铁基片上。该膜的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察^[80]。为了在观察膜表面的同时可观察膜的断裂面, 以便估算膜的厚度, 所以将样品弄弯到膜层断裂后进行观察。所观察的六个样品的镀膜条件为: 基片温度20℃, 沉积率0.2微米/分钟, 基片电压分别为0伏、-10伏、-25伏、-50伏、-100伏、-200伏。它们的膜厚用测厚仪测量, 除基片电压为零伏者外, 其余五个的膜厚相同。然而, 这五个样品由SEM观察膜层断裂面估算的膜厚分别为13、13、9.5、5.4、3.0微米。由观察表明, 镀膜时基片电压从零降到-50伏时, 其表面形貌没有发生多大变化, 但在-100伏时, 表面被荷能粒子所刻蚀。表面的刻蚀程度可通过测量表面光泽度得到。基片电压为-50伏时所得的铬膜, 其表面反射性最大。此反射性随基片电压的升高而减小。基片电压为-50伏时, 样品具有光泽的表面; 为-100伏或-200伏时, 表面呈乳白色。很明显, 这是由于荷能粒子的轰击表面出现大量的深度为0.1~0.4微米的麻点而引起不规则反射的增加所造成的结果。

2. 铬膜的镀制条件及其硬度、耐磨和耐蚀性

(1) 硬度

HCD所获得的铬膜, 其硬度随蒸镀时基片温度和基片电压的不同而变化。图7示出了基片电压不同时13微米厚的铬膜硬度与基片温度间的关系^[29]。维氏显微硬度计测量硬度时的负荷为50克。图7中的曲线表明, 基片的温度或电压较高, 则膜的硬度较低^[80]。

对于基片温度为190℃时HCD的铬膜(基片电压为0伏、-50伏)和工业的硬铬镀层经270℃、460℃和820℃一小时真空退火后进行了硬度测试, 图8示出了室温下测得的铬膜硬度与退火温度间的函数关系^[30]。所有曲线说明随退火温度升高, 硬度下降。图8中的虚线是吉田的硬铬镀层的测量曲线^[81]。作者对硬铬镀层所测得的硬度值与这些曲线基本一致。硬铬镀层和离子镀硬膜的硬度随真空退火温度上升而下降的趋势与膜内晶粒随退火温度上升而变粗有关。于是, 用X射线的衍射线宽度估算了晶粒大小。上述硬度试验的真空退火样品经X射线衍射分析表明图8中的三个样品在真空退火前Cr(222)具有强的衍射线, 退火后其衍

射线也没有消失, 该结果说明Cr (222) 衍射线的宽度和退火温度之间的关系与图8中硬度退火温度变化的趋势是一致的^[29]。

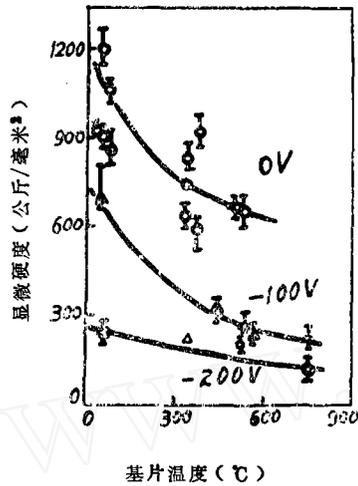


图7 基片温度和电压对多晶纯铁基片上铬镀层硬度的影响

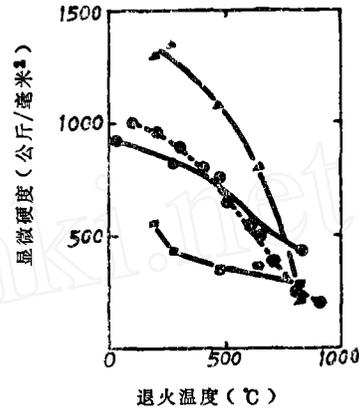


图8 经真空退火的HCD铬膜和硬铬镀层的硬度
▲—HCD膜, 190°C, 0伏
■—HCD膜, 190°C, -50伏
●—硬铬镀层
○—硬铬镀层[31]

(2) 晶粒大小和硬度

膜的厚度与衍射线宽度间的关联性不仅在退火后的样品中, 而且在HCD的铬膜中都表现得十分清楚^[29]。我们知道, 粉末的X射线衍射线的宽度与其粒子的尺寸是成反比的。如果铬膜是粉末粒子的理想堆积, 那么, 晶粒大小可以通过衍射线的宽度来计算。但是, 由于生长成的铬膜无疑是纤维结构, 所以, 它的实际晶粒大小也许与由X射线衍射线宽度的计算值有差异。由于这一原因, HCD膜的晶粒大小通常借助电子显微镜来测定^[29]。表4给出了镀膜条件和晶粒大小。

表4 HCD膜的晶粒大小

基片温度(°C)	20	20	190	190	350	520	520
基片电压(伏)	0	-100	0	-50	-50	0	-50
晶粒尺寸(埃)	700	900	800	2500	1700	2100	100

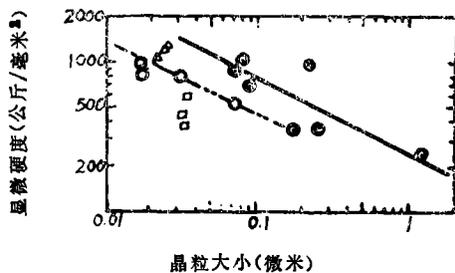


图9 晶粒大小与硬度间的关系

图9是以对数坐标表示的透射电镜测得的厚膜晶粒大小与硬度间的关系^[29]。其结果是斜率近似为 $-1/2$ 的直线(实线)。由X射线衍射法得到的晶粒大小与硬度间的关系如虚线所示, (符号●是电子显微测量值, ○、△和□是由X射线衍射线的计算值)。这两条直线的斜率相同, 测量值是X射线计算值的5倍。这种差异说明铬晶界面上具有五个

亚晶粒。Agarwal等人指出^[21]，对于晶粒尺寸为0.5~15微米的Ni-20Cr沉积膜在屈服应力与晶粒的平均大小之间存在着Hall-petch关系。他们还发现上述膜在硬度H与晶粒大小d之间也存在着类似的关系，其表示式：

$$H = H_0 + K_H d^{-1/2}$$

HCD的0.02~1.2微米厚的膜获得图9中斜率为 $-\frac{1}{2}$ 的直线，它证实了Agarwal等人的经验式的成立。

(3) 硬度和耐磨性

与大多数材料一样，HCD膜的硬度和耐磨性之间是有密切关系的。也就是说，硬度越大，耐磨性越好^[32]。在无润滑状况下，使用Ogoshi一型快速磨损试验机测量了15微米或更厚膜的粘着磨损。试验条件选择滑速为0.63米/秒，负载正比于摩擦距离的平方根（200米时为1.2公斤，600米时为2.1公斤）。液体试验时，使用硬度为HRC 56的轴承钢作为滚柱体，其表面粗糙度不超过1微米。结果表明，HCD铬膜的比磨损率随蒸镀时基片温度的升高和基片电压的增大而增大。同时还发现硬度相似的HCD膜和湿法镀铬膜有着几乎相同的耐磨性。虽然耐磨性与硬度的关系稍偏离于Holm的公式即“磨损正比于压力，反比于材料的硬度”，但是，它们在双对数坐标图中都是直线，其斜率 $n = -1.43 (55^\circ)$ 。

(4) 耐蚀性

表5 HCD铬膜、电化学镀铬层、弧熔铬以及HCD反应沉积Cr-C和Cr-N膜的硬度、耐磨性和耐蚀性^[29,30]

反应气分压 (托)	克分子比 (气体/金属)	基片温度 (℃)	基片电压 (伏)	显微硬度 (公斤/毫米 ²)	比磨损 ($\times 10^{-4}$ 毫米 ³ /米·公斤)	腐蚀试验等级
HCD铬膜						
		190	0	1040	0.10 ± 0.05	< 5
		190	-50	350	0.55 ± 0.10	< 6
		520	0	950	0.12 ± 0.01	9.4
		520	-50	245	0.88 ± 0.32	9.0
电化学镀铬层						
	No. 1			900	0.31 ± 0.03	9.5
	No. 2			910	0.18 ± 0.04	—
	弧熔铬			200	1.80 ± 0.40	10
HCD反应沉积Cr-C膜(使用C ₃ H ₈ 气体)						
6×10^{-5}	0.8	350	0	—	—	9.8
6×10^{-5}	0.8	520	0	1320	0.09 ± 0.03	—
6×10^{-5}	0.8	520	-50	1290	0.09 ± 0.03	—
1×10^{-4}	1.5	370	0	1980	—	—
1×10^{-4}	1.5	370	-50	1980	—	—
1.7×10^{-4}	2.4	350	0	—	—	9.3
1.8×10^{-4}	2.5	370	-50	2050	—	9.8
2.8×10^{-4}	4.0	600	-50	1700	—	9.0
3.0×10^{-4}	4.2	350	0	1490	—	9.3
HCD反应沉积Cr-N膜(使用N ₂ 气)						
3.0×10^{-4}	4.2	320	-50	1900	—	9.5
3.0×10^{-4}	4.2	520	0	2200	0.05 ± 0.03	9.8
3.0×10^{-4}	4.2	520	-50	2200	0.04 ± 0.01	9.8

HCD铬膜的耐蚀性是用腐蚀涂层试验法测定的^[36]。由实验可知,基片温度越高耐蚀性越好。并且,当基片温度为20℃和350℃时,膜的耐蚀性随基片电压从零向-100伏过渡越来越好^[80]。表5是HCD铬膜、电化学镀铬层和弧熔铬的硬度、耐磨性和耐蚀性的比较。试图改变镀膜条件来达到提高硬度和改善耐磨性的同时提高耐蚀性是不易实现的。换句话说,要提高硬度,则要求镀膜时基片温度低和零位或更低的基片电压。但在此条件下,耐蚀性却较差。另一方面,要求良好的耐蚀性就需较高的基片温度和-50伏特的基片电压,但膜却较软、不耐磨。

八、HCD反应沉积的Cr-C和Cr-N厚膜

1. HCD膜的硬度、耐磨和耐蚀性

作者早已指出,在HCD的镀膜室内引入乙炔或氮气可获得Cr-C或Cr-N膜^[30,32,80]。

图10是Cr-C膜的硬度图,其硬度是乙炔分压和基片温度的函数。硬度为 H_v ,1600~1900的硬膜可通过适当地选择基材温度和乙炔分压而获得。图10(a)是在基片电压为零伏的情况下得到的,(b)是在基片电压为-50伏时获得的。对比(a)和(b)图可知,基片电压为-50伏时,低硬度的区域很窄,由此可在较宽的范围内产生硬膜。这一现象与纯铬膜相比显然是不同的,对于后者,基片电压越高,膜的硬度越低,如图8所示。

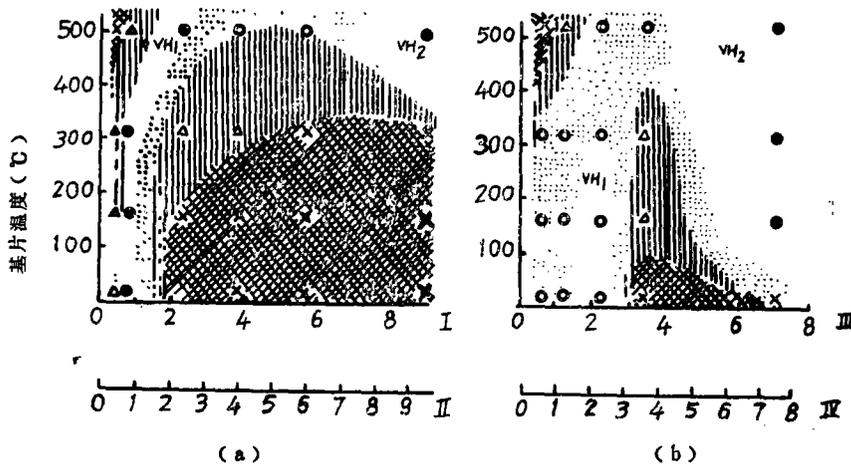


图10 反应沉积Cr-C膜的硬度随基片温度和乙炔分压的变化情况

(a) 基片电压0伏, (b) 基片电压-50伏

× $H_v < 1300$, Δ $1300 < H_v < 1600$

○ $1600 < H_v < 1900$, \square $H_v > 1900$

横座标 I、II 为 C_2H_2 的压强, 单位为 $\times 10^{-2} P_a$ 相当于 $\times 0.74 \cdot 10^{-4}$ 托,

横座标 III、IV 为 $C_2H_2 \cdot Cr$ 的克分子比值

Cr-N膜镀膜条件和硬度之间的关系与图10所示的Cr-C膜的关系相类似^[30]。它们的硬度是经真空退火后测量的。从表6可见,不论基片电压和基片温度为多少,在乙炔的分压强较低条件下,所产生的Cr-C膜经退火后其硬度降低。相反,在较高乙炔分压强下所产生的Cr-C膜经640℃或820℃退火后,其硬度不但下降反而有所增大。可见,因乙炔分压强的不同所引起退火后膜硬度变化的明显不同是由于反应沉积膜的硬化机理不同所致。对于Cr-N膜,在同一氮气分压强下所得的各个膜试样经真空退火后,它们的硬度都不会降低,但没

有不同氮气压强下的数据。用测定铬膜的方法测定了Cr-C、Cr-N膜的耐磨、耐腐蚀性,结果列于表5的下半部中。在log-log座标上外推的比磨损与硬度间的关系为斜率 $n = -1.43$ 的直线。在腐蚀试验中, Cr-C和Cr-N膜都表现出极好的性能。在实际应用中, 这些膜的可贵性在于硬度高、耐磨而且耐蚀。而HCD法的铬膜, 其硬度和耐磨性是与耐蚀性相矛盾的。

表6 反应沉积膜真空退火前后的显微硬度值^[30]

反应气压强 (托)	克分子比 (气体/金属)	基片温度 (°C)	基片电压 (伏)	VMH(公斤/毫米 ²) 退火前	退火温度 °C	VMH(公斤/毫米 ²) 退火后
HCD反应沉积的Cr-C膜(使用C ₂ H ₂ 气体)						
6 × 10 ⁻⁵	0.8	100	0	2100	640	1500
6 × 10 ⁻⁵	0.8	100	-50	1800	640	1590
1 × 10 ⁻⁴	1.5	370	-50	1980	640	2590
6 × 10 ⁻⁵	0.8	520	0	1320	820	690
6 × 10 ⁻⁵	0.8	520	-50	1290	820	750
1 × 10 ⁻⁴	1.5	370	-50	1980	820	2510
HCD反应沉积的Cr-N膜(使用氮气)						
3 × 10 ⁻⁴	4.2	R·T	0	1650	640	1850
3 × 10 ⁻⁴	4.2	R·T	-50	2140	640	3540
3 × 10 ⁻⁴	4.2	520	0	2200	820	2660
3 × 10 ⁻⁴	4.2	520	-50	2200	820	2270

2. HCD反应沉积膜的表征

利用透射电子显微镜和电子衍射测量了膜的晶粒大小和结晶状态。表7给出了Cr-C、Cr-N膜的电子衍射和电子显微镜的测量结果^[30]。由这些结果作者得出如下结论:

表7 Cr-C和Cr-N膜的晶粒大小

	反应气压强 (× 10 ⁻⁴ 托)	基片温度 (°C)	基片电压 (伏)	晶粒大小 (埃)	可能的组成
Cr-C	2.6	370	-50	150	Cr ₂₃ C ₆ + Cr
	2.9	520	0	120	Cr + Cr ₇ C ₃
	4.2	520	-50	180	Cr + Cr ₇ C ₃
	2.6	760	-50	420	Cr + Cr ₇ C ₃
Cr-N	3.1	370	-50	250	Cr + Cr ₂ N
	3.1	520	0	320	Cr + Cr ₂ N
	3.1	520	-50	700	Cr + Cr ₂ N

(1) 低温下所得的Cr-C、Cr-N膜属非晶态, 在520°C下制得的膜, 在多数情况下有清楚的衍射图。随温度的上升衍射线的宽度变窄。

(2) 经真空退火(640°C或820°C)后, 低温基片上膜的弱结晶性也可得以改善。

(3) 除一个样品外, 其余的膜中由少数化合物引起的弱衍射线与基础Cr的衍射线重迭。

(4) 除铬膜外, 在低的基片温度下产生的膜以及经真空退火后晶粒增大的膜, 它们的硬度并不因晶粒增大而降低。

即使在高温下镀制的Cr-C、Cr-N膜，它们的晶粒也比铬膜的细。然而，硬度不仅取决于晶粒大小而且还取决于微细地分布于金属微晶中阻止位错运动的高熔点碳化物和氮化物。

用俄歇谱仪(AES)分析了HCD Cr-C、Cr-N膜的化学成分^[30]。为去除其表面污染层，用AES仪器中的 x_1 离子轰击表面，刻蚀深度为2000埃。它们的化学成分可由AES的谱线测得。由于无定形性和很强的结晶取向，用X射线衍射法难于确定其成分，以俄歇谱线却可将其中的C、N组分分析出来。表8给出了俄歇分析的元素峰值及C/Cr和N/Cr的组成^[30](表面原子浓度比率)，x射线电子探针分析(EPMA)使用同一试样。

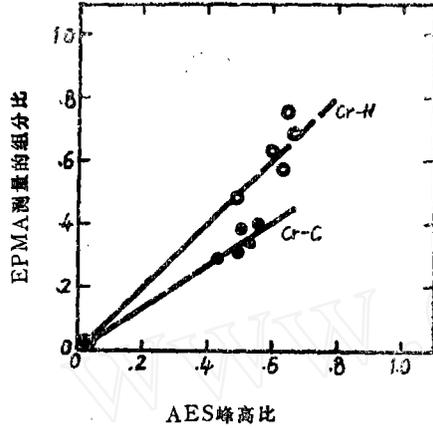


图11 Cr-C和Cr-N厚膜的EPMA组分比与AES峰高比的关系

图11表明了AES的测量值与EPMA的测量值成线性关系^[30]。该结果与Morabito提出的在溅射Ta-C和Ta-N膜中所含N、O和C的非线性关系是不同的^[82]。

表8 HCD反应沉积Cr-C和Cr-N膜的AES峰高比和EPMA组分比^[30]

(a) Cr-C膜，基片电压为-50伏，乙炔分压为 2.6×10^{-4} 托

基片温度(°C)	CrLMM (529eV)	CrKLL (272eV)	OKLL (512eV)	FeLMM (703eV)	$\frac{CrKLL}{CrLMM}$	$\frac{C}{Cr}$
20	114.5	57.5	—	—	0.502	0.311
160	116	61.5	1.5	2/20	0.530	0.341
310	117	60	2	—	0.513	0.387
520	97	54	—	—	0.557	0.397
760	104	45.5	15	—	0.438	0.287

(b) Cr-N膜，基片电压为-50伏，氮气分压为 5.4×10^{-4} 托

基片温度(°C)	CrLMM (529eV)	NKLL (381eV)	CrKLL (272eV)	OKLL (512eV)	$\frac{NKLL}{CrLMM}$	$\frac{C}{Cr}$
20	115	75	8.5	29.5	0.652	0.761
160	109	73	6.5	27.5	0.670	0.687
315	144	92	16.5	11.5	0.639	0.580
520	117.5	58	21	10.5	0.494	0.478
760*	174	5	52	18	0.029	0.015

* 成膜时氮气分压为 8×10^{-4} 托

九、HCD反应沉积的碳化钛厚膜

碳化钛厚膜的典型成膜条件如下：氩气流速为23厘米³/分钟(标准气压和温度)，氩气分压为 7.2×10^{-4} 托，电极参数为40伏、80安培，膜的典型沉积率为0.2微米/分钟(用距

离蒸发源14厘米处的测厚块测得的)。反应气体由真空室壁上的可调泄漏阀输入,选取CH₄、C₂H₂和C₂H₄三种气体为反应气体,基片温度固定为650℃,连续蒸镀到15微米或更大的厚度,基片采用抛光的低碳钢片。该膜的硬度和组分分析如下。

1. 硬度

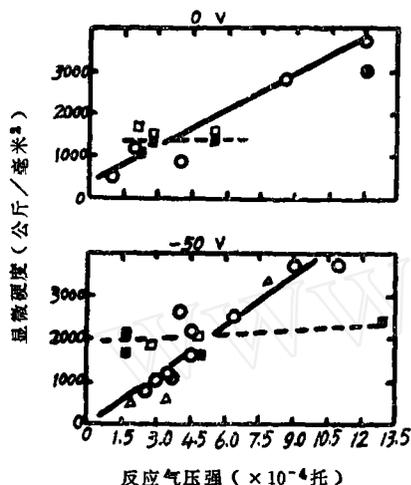


图12 显微硬度与反应气压强间的关系

在上述条件下所获得的 Ti-C 膜的硬度值如图12所示^[83],它们的基片电压分别为零伏和-50伏。某些试样的硬度值是在温度820℃和真空下退火一小时后测量的。由图表明膜的硬度随反应气压强的增大而提高。经820℃真空退火后膜的硬度下降10~15%左右。使用C₂H₄气体时,当分压为4.5×10⁻⁴托、C₂H₄:Ti的克分子比(G/V)为5时所形成的膜,其硬度不低于2000公斤/毫米²。在相当高的CH₄气压下也可获得硬膜。CH₄和C₂H₄优于C₂H₂,它们不会污染真空室和工件的反面。

2. X射线衍射

采用Cu K_α射线和镍滤光片的衍射仪对该膜的微观结构进行了分析。图13、14分别为C₂H₂-Ti和C₂H₄-Ti系统的典型衍射峰值。由图表明,反应气分压较低时(C₂H₂、C₂H₄)产生了未参与反应的Ti峰,反应气分压较高时给出了TiC峰,而在图14(b)(iii)中出现了两个意想不到的铁峰。

当膜沉积于温度相当低的基片时,该膜由峰值衍射角所推算的晶格常数和由Storms图所推算的晶格常数来计算碳:钛原子比的方法^[84],对于物理蒸气沉积的Ti-C膜有时是无效的。表9列出了由Storms图所推算出的晶格常数值。由EPMA分析ARE Ti-C膜的结果表明,在WC-Co 碳化物表上所沉积的这种膜的C:Ti原子比类似于Bunshah和Raghuram

表9 Ti-C膜的-X射线、AES和EPMA的分析结果^[83]

样品	X-射线衍射		AES				浓度比	
	晶格常数 (埃)	浓度比推算值 (C/Ti)	TiLMM (387eV)	CKLL (272eV)	OKLL (512eV)	CKLL TiLMM	C/Ti (AES)	C/Ti (EPMA)
TiC (110)	4.3284	0.97	127	108	9.5	0.850	1.00	0.992
TiCxARE1*	4.3190	0.64	119	80	51	0.672	0.791	0.666
TiCxARE4*	4.3308	0.90	101	55	68	0.545	0.641	0.841
TiCxARE5*	4.3208	0.66	139	102	54	0.734	0.864	0.749
TiCxARE6*	4.3238	0.68	134	101	10.5	0.754	0.887	0.644
A	4.3382	—	138	106	17	0.768	0.904	0.307
B	4.3402	—	141	108	14	0.765	0.900	1.03
C	4.3332	—	159	88	15	0.533	0.650	0.567
D	4.3662	—	146	140	10	0.959	1.128	1.09

样品A—零伏, Hv=847, P=2.6×10⁻⁴托, 样品B—零伏, Hv=3700, P=12×10⁻⁴托, 样品C—-50伏, Hv=1033, P=3.1×10⁻⁴托, 样品D—-50伏, Hv=3700, P=11×10⁻⁴托

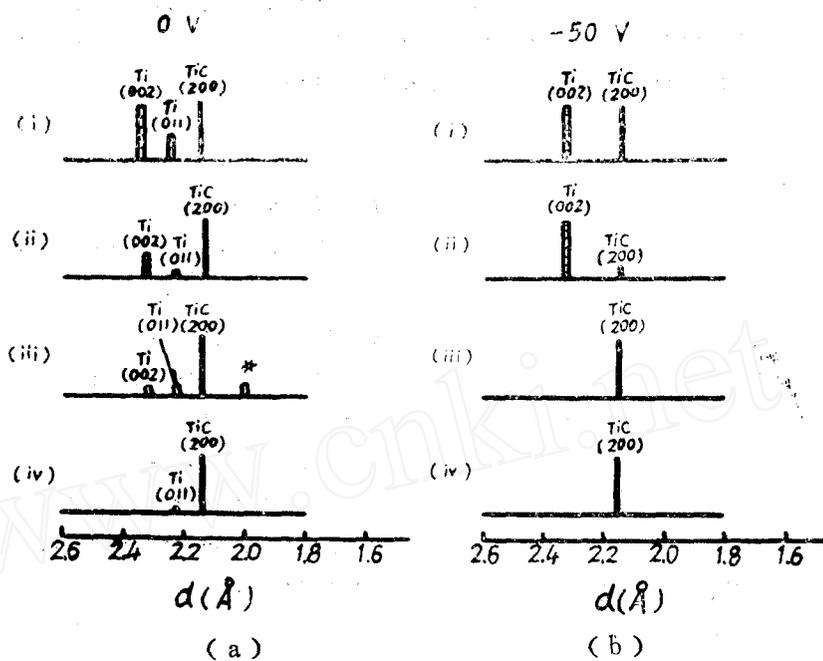


图13 乙炔反应气所得膜的X-射线衍射谱线

(a) 基片电压0伏, (I)、(II)未退火膜, (III)、(IV)退火的膜; (I) 2.2×10^{-4} 托, $G/V = 2.6$, $Hv = 1033$; (II) 2.2×10^{-4} 托, $G/V = 2.6$, $Hv = 1064$; (III) 5.5×10^{-4} 托, $G/V = 6.7$, $Hv = 1533$; (IV) 5.5×10^{-4} 托, $G/V = 6.7$, $Hv = 1378$

*未知

(b) 基片电压-50伏, (I)、(II)未退火膜, (III)、(IV)退火的膜; (I) 1.7×10^{-4} 托, $G/V = 2.0$, $Hv = 2099$; (II) 1.7×10^{-4} 托, $G/V = 2.0$, $Hv = 1650$; (III) 5×10^{-4} 托, $G/V = 6.0$, $Hv = 1650$; (IV) 5×10^{-4} 托, $G/V = 6.0$, $Hv = 1427$

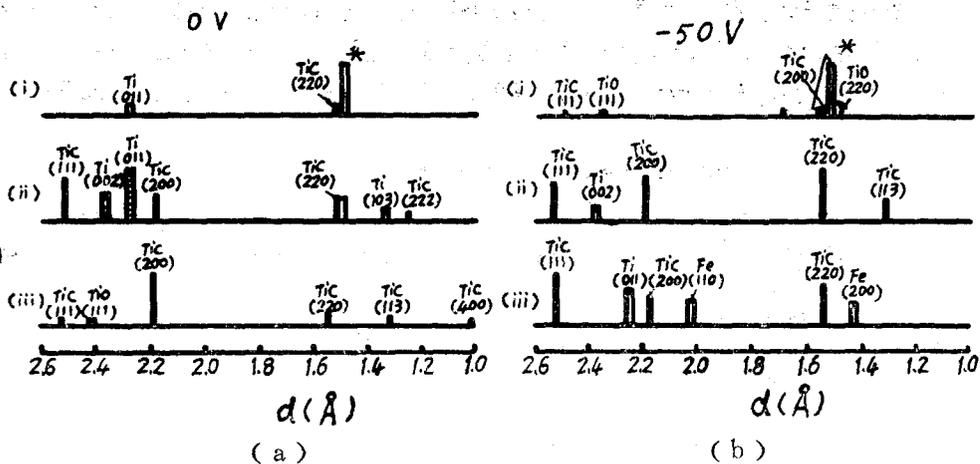


图14 乙烯反应气所得膜的x-射线衍射谱线

(a) 基片电压0伏: (i) 1.0×10^{-4} 托, $G/V = 1.2$, $Hv = 483$; (II) 4×10^{-4} 托, $G/V = 4.6$, $Hv = 847$; (III) 12×10^{-4} 托, $G/V = 14$, $Hv = 3700$

(b) 基片电压-50伏: (i) 3.0×10^{-4} 托, $G/V = 3.5$, $Hv = 1033$; (II) 4.4×10^{-4} 托, $G/V = 5.2$, $Hv = 2195$; (III) 11×10^{-4} 托, $G/V = 13$, $Hv = 3700$

*未知

研究的膜以及在650℃的低碳钢上由HCD法所沉积的TiC膜^[28,31]。成分的推算值和测量值之间的很大差别可能是由于膜层及其与基片的界面层经受了复杂应力而引起应变所致。

3. AES分析

AES采用了筒镜分析器和氙(Xe)离子轰击。图15(a)为TiC单晶的AES谱线, C:Ti=1:1; 图15(b)是在基片温度为650℃, 基片电压为-50伏, C₂H₄分压为4.4×10⁻⁴托C₂H₄:Ti=5(克分子比)下所获Ti-C膜的谱线。在分析前, 用氙离子轰除了0.1微米的表面层。由图中的谱线可见, 膜中有轻微的氧杂质存在。比较两谱线可知, HCD Ti-C膜的成分与TiC单晶相似。对于单晶TiC和镀膜TiC, 它们的峰高比 C_{KLL}(272eV)/Ti_{LMM}(378eV) 分别为0.85和1.07。

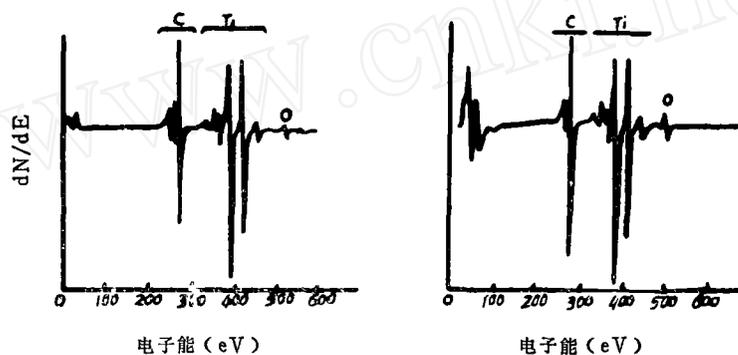


图15 单晶TiC和HCD反应沉积TiC膜的AES谱线
(a)单晶TiC; (b)HCD反应沉积TiC膜

在本研究之前, 由ARE制得的几个Ti-C膜按CrC和CrN体系所用的AES和EPMA法分析了它们的化学成分(EPMA工作条件: 加速电压为20千伏, 样品电流为0.04微安, 束径为50微米, 积累时间为20秒。并用Philibert和Reed的荧光吸收激励法及Springer、Duncumb和Reed的原子序数分析法进行了质量分析校准^[85~88])。结果表明, 由EPMA测得的化学成分所推算的C:Ti比值与C_{KLL}:Ti_{LMM}的峰高比成线性关系。表9列出了TiC单晶、四种ARE膜和四种HCD膜的X-射线衍射分析的晶格常数和AES、EPMA的测量值。

(未完待续)

参 考 文 献

1. NASA SP-5111, "Sputtering and Ion Plating", available from National Technical Information Service, Springfield, Virginia 22151, 1972.
2. Proceedings 4th Intern. Conf. Vacuum Metallurgy, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1974.
3. J. Vac. Sci. Technol., 11(1974), 4: 633~812.
4. J. Vac. Sci. Technol., 12(1975), 4: 743~924.
5. Thin Solid Films, (a)39(1976), 3~327, (b)40(1977) 1~394.
6. Thin Solid Films, 45(1977), 1~210, 211~420, 421~609.

7. Sibata, H. and Komiya, S., Text of Riken Symposium KDD 74~24, 1974.
8. Sibata, H. and Komiya, S., IONICS, 1 (1975), 1 : 38, Written in Japanese.
9. Komiya, S., Kinzoku-Zairyo, 15(1975), 10 : 27.
10. Komiya, S., Junkatsu(Lubrication), 21(1976), 378. Written in Japanese.
11. Komiya, S., Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho, 15 (1976), 743, Written in Japanese.
12. Komiyo, S., Oyo Buturi, 46(1977), 185.
13. Komiyo, S., Kinzoku Hyomen Gijutsu Benran (Handbook metal surface technologies) Revised Ed. (Nikkan kogyo shinbun 1976) Chapt.9.4 "Ion Plating" .
14. Movchan, B.A. and Demchishin, A.V. Fiz., Met. Metalloved, 28(1969), 653.
15. Bunshah, R.F., J. Vac. Sci. Technol., 11(1974), 814.
16. Bunshah, R.F. and Juntz, R.S., Trans. Vac. Metallurg. Conf. (Amer. Vac. Soc., New York 1966).
17. Kane, N. and Bunshah, R.F., Proc. 4th Intern. Conf. Vac. Metallurg. (The iron and steel inst., Tokyo 1974).
18. Sherman, M. and Bunshah, R.F., Unpublished, through Ref.15.
19. Kennedy, K., Trans. Vac. Metallurg. Conf. (Amer. Vac. Soc. New York, 1966), P.195.
20. Mah, G. and Nordin, C.W., Proc. 16th Ann. Conf. (Publ. Soc. Vac. Caoter, Chicago, 1973), P.103.
21. Agarwal, N., Kane, N. and Bunshah, R.F., J. Vac. Sci. Technol., 12(1975), 619.
22. Raghram, A.C. and Bunshah, R.F., J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972), 1389.
23. Thornton, J.A., J. Vac. Sci. Technol., 11(1974), 666, 12(1975), 830.
24. Mattox, D.M., J. Vac. Sci. Technol., 10(1973), 47.
25. Komiya, S., Mizuno, M., Narusawa, T., Maeda, H. and Yoshikawa, M., Jpn. J. appl. Phys. Suppl., 2, Pt. 1 (1974), 363.
26. Wheaver, C., J. Vac. Sci. Technol., 12(1975), 18.
27. Mukherjee, J.L., Wu, L.C., Greene, J.E. and Cook, H. E., J. Vac. Sci. Technol., 12(1975), 850.
28. Komiya, S., Doctor thesis, Tokyo Institute Technology 1977, Jan.
29. Komiya, S., Ono, S. and Umezu, N., Thin Solid Films, 45(1977), 473.
30. Komiya, S., Ono, S., Umezu, N. and Narusawa, T., Thin Solid Films, 45(1977), 433.
31. Bunshah, R.F. and Raghuram, A.C., J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972), 1385.
32. Nakamura, K., Inagawa, K., Tsuruoka, K. and Komiya, S., Thin Solid Films, 40(1977), 155.