2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン为原料とした

CVD炭素質薄膜 (1)

—薄膜の調製と構造—

于 洪按^{*†}, 金子友彦^{**}, 大谷杉郎^{**}, 吉村 進^{*}, 大谷朝男^{***}

(平成9年3月17日受理, 平成9年7月8日採択)

Carbonaceous Thin Films Made by Chemical Vapor Deposition of 2,5-Dimethyl-p-benzoquinone (1) —Preparation and Structure—

H. A. Yu^{*†}, T. Kaneko^{**}, S. Otani^{**}, S. Yoshimura^{*} and A. Oya^{***}

It was reported that a photovoltaic cell with carbonaceous film/n-type silicon (C/n-Si) was fabricated utilizing a process in which a carbonaceous film was deposited on an n-type silicon substrate by chemical vapor deposition (CVD) of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone at 500°C. The purpose of this work is to study preparation and structure of the carbonaceous film. In this study, the carbonaceous films were made by CVD of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone on a quartz substrate at a temperature between 500 and 1000°C. The 2,5-dimethyl-p-benzoquinone shows higher reaction activity for carbonization at low temperatures. At low CVD temperatures below 700°C, the carbonization reaction of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone was mainly caused by pyrolysis of its methyl and carbonyl groups. The carbonaceous film deposited at low temperatures below 700°C has a typical amorphous structure, and the one deposited above 700°C has a graphite-like lamellar structure oriented along the substrate.

KEYWORDS : 2,5-Dimethyl-p-benzoquinone, Chemical vapor deposition, Carbonaceous film

1. 緒 言

これまで、我々は2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン (2,5-dimethyl-p-benzoquinone, 商品名 p-Xyloquinone) を原料とし、500°Cの化学気相熱分解法 (熱CVD法) で単結晶シリコン基板に炭素質薄膜を堆積することにより、炭素質薄膜/n型シリコン (C/n-Si) のヘテロ型ダイオードの作製、さらにこのダイオードに基づくC/n-Si太陽電池の作製に成功した^{1)・2)}。現在まで、このC/n-Si太陽電池で約6.5%のエネルギー変換率が得られた。また、この太陽電池は単結晶シリコン系、またはアモルファスシリコン系太陽電池よりも優れた相対分光感度特性を示すことが今までの研究で分かった³⁾。エネルギー変換

率から見ると、C/n-Si太陽電池は現在実用化されているシリコン系および化合物半導体系太陽電池⁴⁾の特性までには至っていない。しかし資源の豊さ、環境への優しさ、あるいは製作プロセスの簡素化および低コスト化実現の可能性などの面で、今までの他系のものと比べても炭素質薄膜を用いたC/n-Si太陽電池はいくつかの利点を持っている。また、相対分光感度特性に優れていることや、工作上的工夫や炭素質薄膜の選択などによる性能改善の可能性から見ると、C/n-Si太陽電池は高効率太陽電池になる可能性が十分あり、その将来性が期待される⁵⁾。

これまでのC/n-Si太陽電池に関する報告^{1)・3)}は、ほとんどその光電変換特性およびダイオード特性を中心にしたもの

* 科学技術振興事業団吉村π電子物質プロジェクト：〒410-03 静岡県沼津市西野317

Yoshimura π-Electron Materials Project, ERATO, JST, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

** 東海大学開発工学部素材工学科：〒410-03静岡県沼津市西野317

Department of Material Science and Technology, School of High-Technology for Human Welfare, Tokai University, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

*** 群馬大学工学部材料工学科：〒376群馬県桐生市天神町1-5-1

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376, Japan

† 現在所属：東海大学開発工学部：〒410-03静岡県沼津市西野317

Department of Material Science and Technology, Tokai University, Numazu, Shizuoka 410-03, Japan

で、炭素質薄膜自身の構造および物性については詳しく議論されてこなかった。C/n-Si太陽電池の最も重要な特徴の一つは、極めて薄い炭素質膜（厚さ約40nm）を窓層材料として用いたことである。したがって、C/n-Si太陽電池のメカニズムの解明および効率向上のための基礎研究として、炭素質薄膜自身の構造およびその電子物性などについての研究は不可欠と思われる。一方、材料研究の立場から見ても、薄い膜状材料の作製とその物性を調べるだけでも意味のある仕事である。その理由は、薄膜化が材料の構造制御および新機能と新物性の発現にとって重要な手段の一つだからである⁶⁾。特にsp²炭素により構成された六方晶系炭素の場合、薄膜化が組織配向性に与える影響は大きいことがよく知られている⁷⁾。

上述した理由で、本研究は、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを出発原料としたCVD炭素質薄膜の生成条件、薄膜の構造、およびその電子物性の三者の相関性の解明を主な目的とした。そのために、石英ガラス基板上に500℃から1000℃までの各温度で炭素質薄膜を調製し、その過程について、元素分析、GC-MS分析、分光分析などの手段により、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素化を追跡した。また、得られた炭素質薄膜に対して、X線回折、電子顕微鏡観察等による構造解析と、電気伝導率、ホール係数等の測定による電子物性の解析を行った。これらの結果に基づいて、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素質薄膜の生成、構造および電子物性の相関性を検討した。本報告は、この研究の第一報として2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素質薄膜の調製とその構造について報告する。2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素質薄膜の電子物性については別に報告する予定である⁸⁾。

2. 実験

2.1 炭素質薄膜試料の調製

本研究で用いた出発原料である2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンは東京化成製特級試薬で、それを精製しないままで使用した。Fig.1に2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの分子構造を示した。CVD反応には二台の横型管状電気炉を用いた。すなわち、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを気化させるための原料気化炉と炭素質薄膜を堆積するためのCVD反応炉である。CVD反応は内径25mmの石英ガラス製反応管の中で行った。

2,5-dimethyl-p-benzoquinone

Fig.1 Starting material of CVD carbonaceous film.

基板は幅×長さ×厚さ=25mm×50mm×1mmの石英ガラスを用いた。本研究で用いたCVD反応装置の略図をFig.2に示した。

各薄膜試料の調製において、すべての実験を通じて原料2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの気化温度は100℃に、また、キャリアガス（Ar）の流量は400ml/minと一定にした。反応前後の原料重量の差から計算した反応管中の実際の原料濃度は約 1.5×10^{-2} mg/mlで、原料の供給速度は約6mg/minであった。堆積反応の操作手順としては、まず反応炉の温度（基板温度）を所定温度まで昇温し、この温度で保持しながら原料気化炉の温度を5℃/minの速度で100℃まで昇温した。また、反応を終了する時はそれと逆の手順で、原料気化炉の温度を室温まで下げてから、反応炉の温度を降温した。原料気化炉の100℃での保持時間をCVD反応時間の目安とした。堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素質薄膜の厚さを約数十nm程度に制御するため、反応時間は薄膜の堆積温度によって異なり、数分から数時間であった。

2.2 炭素化反応に伴う化学変化の解析

2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素化過程を追跡するため、各温度で堆積した薄膜試料について、Perkin Elmer製PE2400 II型元素分析装置と島津製作所製ESCA/850型XPS装置による元素組成分析を行った。また、CVD反応における分解留出物をテトラヒドロフラン（THF）を溶媒として捕集し、JEOL製Automass20型GC-MS分析装置により質量分析を行った。

2.3 分光学的方法による分析

各温度で得られた薄膜試料について、JASCO製NR-1800型分散ラマン分光装置（波長488nm Arレーザー）によるラマンスペクトルと、JEOL製UV2000型紫外-可視分光装置による透過法UVスペクトルを測定した。また、700℃以下の温度で堆積した薄膜試料について、JEOL製JIR-6500型フーリエ変換赤外分光装置を用いて、KBr錠剤法によりFT-IRスペクトルを測定した。

2.4 炭素質薄膜の構造解析

各温度で堆積した炭素質薄膜について、石英基板上に付けたままの状態、日立製S-4500型走査電子顕微鏡（SEM）による表面構造の観察を行った。また、基板から剥離した薄膜試

Fig.2 Schematic diagram of CVD equipment.

料について、JEOL製JEM-200CX型透過型電子顕微鏡 (TEM) による破断面の観察と電子線回折を行った。

X線回折はMac Science製MXP³型X線回折装置を用いた。測定用試料は石英ガラス基板に付けたままの状態の薄膜試料であった。こうして測定したX線回折図形に、 $2\theta=20^\circ$ 前後を中心とする石英ガラスに由来するブロードな回折ピークが存在するので、それを除去するため、石英ガラスのX線回折図形をベースラインにして、コンピュータによりピーク分離処理を行った。

3. 結果

3.1 炭素質薄膜の外観

Fig.3は基板に付けたままの状態の炭素質薄膜の外観写真である。上は500℃で堆積したもので、下は1000℃で堆積したものである。いずれも均質な薄膜である。500℃で堆積した厚さ数十nm程度の薄膜は茶色で、写真に示したように、下の文字が読める程度に、可視光に対する透過性を示す。堆積温度の上昇に連れて、薄膜の色は低温の茶色から徐々に高温の黒-銀色に変化し、光透過性が低下する傾向を示す。

3.2 SEMで見た炭素質薄膜の表面形態

500, 700, 1000℃で堆積した炭素質薄膜の表面のSEM写真をFig.4に示した。500℃で堆積した試料はSEMで見ても非常に平滑な表面を有する。この試料のSEM写真に、均一に分布する斑点状の領域が観察され、その個々の領域のサイズは約数nm程度である。700℃で堆積した試料の表面は500℃試料と比べてかなり粗くなり、CVD法により生成した炭素に特有の凹凸状の表面構造がはっきりと観察される。この試料の凹凸状の領域の平均サイズは約30nmである。堆積温度がさらに高くなり、1000℃で堆積した試料の表面は700℃試料よりさらに粗くなり、凹凸状の領域の平均サイズも約40nmまでに成長する。

Fig.3 Photograph of the carbonaceous films deposited at 500°C (upper) and 1000°C (under) on a quartz substrate.

3.3 炭素化過程の化学分析

各温度で堆積した炭素質薄膜試料の元素分析結果から求めたH/CとO/C比の値をTable 1に示した。試料中の酸素の含有量はXPS分析による求めたものである。Table 1によると、500℃で堆積した薄膜のH/C比とO/C比はそれぞれ0.51と0.11である。この温度で生成した試料には約10_{wt}%の酸素が残存している。700℃で堆積した薄膜のH/C比とO/C比はそれぞれ0.26と0.03に減少する。1000℃までの温度で堆積した炭素質薄膜試料のH/C比の変化を見ると、約700℃を境として、低温でのH/C比の変化が小さく、700℃でH/C比が急激に減少し、それ以上の温度で徐々に減少することが分かった。

Fig.4 SEM images of the carbonaceous films deposited at 500, 700 and 1000°C.

Table 1 The results of elemental analysis of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone and its carbonaceous films.

Deposition Temperature (°C)	H/C	O/C
2,5-dimethyl-p-benzoquinone	1.00	0.40
500	0.51	0.11
600	0.46	0.06
700	0.26	0.03
800	0.11	0.01
900	0.03	—
1000	0.02	—

Fig.5 Gas chromatograms of pyrolyzed materials from CVD process of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone.

Fig.5に、500℃と700℃のCVD反応において分解留出物のGC-MS分析によるクロマトグラムを示した。また、図中に各ピークのMSスペクトルから求めた質量数とそれに相当すると考えられる化合物の構造を一緒に示した。このガスクロマトグラムから各成分について厳密に定量することはできないが、縦軸がイオン強度であるので、ピークの高さはその成分の含有量にある程度対応していると理解しても良い。それによると、捕捉された500℃留出物の大部分は原料の2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンである。その他に、少量の質量数106, 138と220の成分を含む。これらの質量数に相当する成分はそれぞれ2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの=O基の脱離によって生成したp-ジメチルベンゼン、=O基が-OHに還元されて生成したp-キシレン-2,5-ジオールと、二つの2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン分子の間で起った脱H₂O閉環反応により生成したアントラセンの誘導体であると推定される。600℃試料のガスクロマトグラムはこの図に示されていないけれども、その成分構成が500℃のときとまったく同じで、ただ質量数106, 138と220のピークの強度が多少強くなるだけである。500℃の留出物に比べて、700℃留出物の組成がかなり複雑になる。原料の2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンがまだ存在しているが、質量数220のアントラセン誘導体の量が多くなる。それ以外に、少量で

Fig.6 FT-IR spectra of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone and its carbonaceous films deposited at 500 and 700℃. **Fig.7** UV spectra of the carbonaceous films deposited between 500 and 1000℃.

はあるが質量数116, 118, 128, 130と141などの成分が認められる。これらは、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの六員環部分の分解を含めた複雑な分解反応によって生成したものと考えられる。

3.4 分光学的方法による構造分析

Fig.6に原料化合物の2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンと500, 700℃のCVD反応により生成した炭素質薄膜のFT-IRスペクトルを示した。500℃で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン炭素質薄膜試料のスペクトルには、特徴的な吸収ピークがほとんど見られなかった。このことは、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素化が500℃以下の低温で進んでいることを示唆する。

Fig.7に各温度で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン炭素質薄膜のUVスペクトルである。いずれの試料でも250～

Fig.8 Raman scattering spectra of the carbonaceous films deposited at between 500 and 1000°C.

Fig.9 X-ray diffraction lines of the carbonaceous films deposited between 500 and 1000°C.

850nmの波長範囲で特徴的な吸収ピークを示さず、ブロードな吸収スペクトルを示す。しかし光波長の増大に伴う各試料のスペクトルの変化を見ると、500と600°Cで堆積した試料の吸光度は長波長側でより大きく減少する。これに対して、700°C以上の温度で堆積した試料のスペクトルの変化は小さい。

Fig.8に各温度で堆積した薄膜試料のラマンスペクトルを示した。各薄膜試料とも1600cm⁻¹と1350cm⁻¹付近に二つのブロードなピークを示す。各試料のピーク強度と位置を比較すると、以下の情報が得られる。堆積温度の上昇に連れて1600cm⁻¹付近のピークはやや低波数側に、1350cm⁻¹付近のピークは高波数側にシフトする。また、500, 600°Cの試料と

Table 2 X-ray diffraction parameters, $d_{(002)}$ and $Lc_{(002)}$, of the carbonaceous films.

Deposition Temperature (°C)	$d_{(002)}$ (nm)	$Lc_{(002)}$ (nm)
500	0.410	1.0
600	0.392	0.9
700	0.359	7.6
800	0.350	8.5
900	0.348	8.6
1000	0.343	11.7

比べて、700°C以上で堆積した薄膜試料の1600cm⁻¹付近のピークの相対強度が明らかに小さくなる。

3.5 結晶構造の解析

各温度で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの炭素質薄膜のX線回折図形をFig.9に示した。大きく分けると二つのグループに分けられる。700°C以下の温度で堆積した試料は約2θ=22°を中心として幅広いブロードな回折ピークを示す。これに対して、700°C以上で堆積した炭素質薄膜試料の002回折ピークは急激に25°以上の高角度側にシフトし、ピークの形も徐々にシャープとなる。

各試料の002回折ピークの位置と半値幅から求めた面間隔 $d_{(002)}$ と結晶子のサイズ $Lc_{(002)}$ の値をTable 2にまとめた。500, 600°Cで堆積した炭素質薄膜はそれぞれ0.410と0.392nmの広い面間隔を示す。700°Cで堆積した薄膜試料の面間隔は急激に0.359nmに減少し、これに伴い Lc も大きく増大する。

Fig.10に500, 700, 1000°Cで堆積した炭素質薄膜のTEM写真と電子線回折パターンを示した。500°Cで堆積した薄膜は、TEMで見ても積層構造が認められず、均質な等方性構造を示す。その電子線回折パターンはほとんど観察箇所とは関係なく、どこでも弱い回折リングしか観察されなかった。700°C以上の温度で堆積した薄膜試料に、基板に沿った発達した積層構造が観察される。その破断面のところの電子線回折パターンはアークとして観察され、薄膜は基板に沿った高い配向性を有することを示している。

4. 考 察

熱CVD法を用いた場合には、FT-IRの結果からもわかるように、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンは500°Cよりも低い温度から炭素化反応が起こる。別の実験で、石英ガラスを基板とした場合には約400°C1時間の反応で、Ni等の金属を基板とした場合は約350°C1時間の反応で、目で見える程度の炭素質薄膜の生成が確認された。C/n-Si太陽電池を開発した際、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを炭素質薄膜の出発原料として選んだ理由の一つは、このような低温での炭素化反応活性を有するためである。

2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンのより低い温度で炭素化反応

Fig.10 TEM images of the carbonaceous films deposited at 500, 700 and 1000 °C.

Fig.11 Reaction scheme describing demethylation and condensation of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone.

Fig.12 Reaction scheme describing dehydration condensation of 2,5-dimethyl-p-benzoquinone.

活性を示す原因はその六員環の1,4位と2,5位にそれぞれ二つの=O基と二つのメチル基を有していることに大きく関係する。

2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの置換基に関する縮合機構には主に二種類があると考えられる。(1) 強い求電子性の=O基の影響を受けて、その2,5位の炭素と結合しているメチル基が開裂しやすくなり、そのために、通常よりも低温でラジカルが生成する機構 (Fig.11) と、(2) 二つの2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンの分子のそれぞれの=O基と相手のメチル基の間で起こる脱H₂O閉環反応機構 (Fig.12) である。(1) のメチル基の開裂は一般的な反応なので特に説明する必要はない

が、(2) の分子間の脱H₂O閉環反応がやや複雑である。一般に、=O基の酸素は二重結合で炭素と結合しているため、他の置換基に比べて熱に対する安定性が高く、簡単に開裂しない結合であることが良く知られている。しかし、加熱によってメチル基あるいは六員環から脱離した水素原子が反応系に存在する場合には、=O基が-OH基に還元され⁹⁾、さらに、-OH基

が他分子のメチル基との間で脱 H_2O 反応を起こし、それによって二つの六員環が結合することが推測される。熱分解留出物のGC-MS分析に、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノが還元されて生成したp-キシレン-2,5-ジオール成分と、二つの2,5-ジメチル-p-ベンゾキノの分子間での脱 H_2O 閉環反応により生成したアントラセンの誘導体成分が検出されたことは、この反応が確かに起っていたことの証拠である。この反応が連続して起こると、六員環同士が次々と閉環縮合して、結局は一次元ポリアセンのような構造を生成する可能性が高いと予想される。

GC-MSの結果から見ても、700℃より低い温度で2,5-ジメチル-p-ベンゾキノの六員環部分の分解反応はほとんど起らず、アントラセン誘導体の生成に見られるように、炭素化は主に分子間の反応によって進む。一方、Fig.6とFig.7に示したように、700℃以下の温度で堆積した炭素質薄膜は赤外光に対しほとんど吸収活性を示さず、炭素化が進行していることを示唆しているが、紫外可視光に対しては、400nm以上の長波長領域で吸収が減少し、共役系があまり二次元的に広がっていないことを示している。また、500℃と600℃の薄膜試料はそれぞれ0.51と0.46の大きいH/C比の値を持ち、通常の乱層構造炭素の002回折ピークに比べてかなり低角度側の $2\theta=22^\circ$ 前後を中心とするX線回折ピークを与える。これらの結果を総合的に考えると、700℃より低い温度で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜には、広い炭素網面がまだ形成されておらず、分子間の脱水閉環などにより一次元的な共役系が拡大した多分に有機物的な性格を持つポリアセン類似骨格が部分構造の主体になっていると推測される。

700℃以上の炭素質薄膜になると、UVスペクトルでは、次第に測定全波長領域にわたって吸光度がほとんど変わらないようになる。また、通常の炭素に見られる面間隔を示すようになると同時に、電子顕微鏡でも配向した面の積層状態が観察される。さらに、500℃から700℃への温度上昇によってH/C、O/Cの原子比が大きく減少する。これらの事実を総合すると、700℃以下の低温では一次元的な基本構造とするものであるのに対して、700℃以上の高温では、アントラセン、ペンタセンの誘導体あるいはさらに分子量の大きい化合物同士が脱水素閉環を主体とする反応により、炭素網面が二次元的に成長しながら堆積するようになると推測される。この縮合のために、炭素網面が広がる一方で、これまでよりも乱れた構造部分も生まれるため、ラマンスペクトルで1600 cm^{-1} 付近にあるピークの相対強度が減少すると考えられる。

700℃以上の温度で堆積した炭素質薄膜が高い配向性を示す理由としては、次の各点が考えられる。(1) 原料である2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ分子の炭素化開始温度が低く、比較的限られた反応しか起きないこと。(2) 炭素化初期過程の生成物が平面性に優れた構造を持つこと。(3) CVD条件として、気相での核発生や引き続く生成につながる複雑な反応が起き難いような $1.5 \times 10^{-3} \text{mg/ml}$ の小さな原料濃度を採用

したこと。(4) 堆積した炭素質薄膜の厚さが基板表面の影響を受けやすい数十nmの範囲にあること。

500℃の炭素質薄膜は、電子線回折でも電子顕微鏡観察でも無定形で、配向性が認められなかった。これは、面としての広がりを持たない構造が主体であることが主要な理由と考えられる。しかし、700℃以上での高い配向性を考えると、500℃の堆積膜にも潜在的な配向性は存在している可能性があると思われる。

5. 結 論

2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンを原料として、熱CVD法により炭素薄膜を調製した。化学反応過程の解析と生成した炭素薄膜の結晶構造の解析の結果によって、以下の結論が得られた。

- (1) 2,5-ジメチル-p-ベンゾキノンは500℃より低い温度から炭素化反応が起きる。700℃以下の温度での2,5-ジメチル-p-ベンゾキノの炭素化は、主に $-\text{CH}_3$ および $=\text{O}$ の置換基反応により誘起され、一次元的な共役系の拡大が生じる。
- (2) 700℃以下の温度で生成した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素は有機物的な性格を持つポリアセン類似の共役系が主な骨格構造と考えられる。700℃以上の温度で生成したものは広い炭素網面が積層した構造となる。
- (3) 700℃以下の温度で堆積した2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ炭素質薄膜は、電子線回折では、等方性的のアモルファス構造を示し、700℃以上の温度で堆積した炭素質薄膜は基板に沿った発達した面配向性構造を示す。

謝 辞

本研究の炭素質薄膜のSEM, TEM観察に、それぞれ科学技術振興事業団(元新技術事業団)吉村π電子物質プロジェクト菊地理恵さんと群馬大学工学部材料工学科阿部康宏さんのご協力を頂きました。ここで謝意を表します。

文 献

- 1) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura and S. Otani, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 546.
- 2) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, Y. Suhng, Y. Sasaki and S. Otani, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 3042.
- 3) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Yoshimura, Y. Suhng, S. Otani and Y. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 4078.
- 4) 高橋 清監修, 高性能太陽電池の開発, CMC (1996).
- 5) H. A. Yu, T. Kaneko, S. Otani, Y. Sasaki, Y. Suhng and S. Yoshimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (投稿中).
- 6) 例えば, 表面技術協会, PVD (CVD皮膜の基礎と応用, 植書店 (1994).
- 7) 稲垣道夫, 菱山幸寿, ニューカーボン材料, 技報堂 (1994).
- 8) 于 洪按, 金子友彦, 大谷杉郎, 佐々木義智, 吉村 進, 炭素 (投稿中).
- 9) R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, *Organic Chemistry*. Willard Grant Press, Boston (1979).