プラズマパルス堆積法によるa-SiC:H薄膜の特性

—成膜温度の影響—

山田秀雄, 辻 理*

(平成9年9月25日受理, 平成9年12月9日採択)

Characteristics of a-SiC:H films by r. f. Plasma Pulsed Deposition Method — Effect of Deposition Temperature —

H. Yamada and O. Tsuji*

a-SiC:H thin films were deposited by the self-bias method, using tetramethylsilane as a starting material. We examined the effect of the deposition temperature on the film properties by adapting plasma pulsed CVD method. As the result, this method showed very fast deposition rates in comparison with other CVD methods, which was anticipated to be predominant in a-SiC:H thin film applications. As for the effect of deposition temperature, dehydrogenation reactions from the thin films progressed first by the increase of the deposition temperature, and, in addition, elimination reactions of carbon atoms progressed. Therefore, increases of both the film density and hardness were observed with the increase of the deposition temperature. Furthermore, an internal stress of the thin film was considered to be deeply related with the thin film network structure. Since the network bond formation such as Si-C bonds caused shrinkage phenomena in the thin film, an internal stress was reduced when the deposition temperature was comparatively low. On the other hand, the wedge effect by ion impacts appeared when the thin film had more than a sufficient density, and an internal film stress changed to increase.

KEYWORDS : a-SiC:H films, Plasma pulsed CVD method, Self-bias method, Deposition temperature, Film characteristics

1. 緒 言

a-SiC:H薄膜は透明性が良いこと、硬度が高いこと、さらに耐熱性が良いことなどから太陽電池の窓やマイクロセンサー、金属表面の保護薄膜等への応用展開の期待が高く、さまざまな分野において盛んに研究が進められており、その成膜方法についても、さまざまな報告がなされている。この中で、最も一般的な手法はプラズマCVD法であり、出発物質としてはシランガスと炭化水素ガスの混合系を用いた場合^{1) - 20)}と、テトラメチルシランを用いた場合^{21) - 25)}とに大別される。

筆者らは、通常のプラズマCVD法と異なる様式の、基板側に高周波を印加するいわゆる自己バイアス法について、さまざまな検討を行ってきた^{26) - 34)}が、この手法をa-SiC:H薄膜作製に適用した研究事例はわずかにJ. H. Heら¹⁶⁾による報告がな

されているにすぎず、自己バイアス法における成膜温度の影響等に関する詳細な検討事例はほとんど報告されていない。

一方、自己バイアス法は装置的な制約から、成膜温度を制御することが難しく、成膜温度が薄膜特性に及ぼす影響を詳細に検討することは困難であった。筆者らはこれらを解決すべくパルスの成膜手法を用いることで、自己バイアス法における成膜温度の影響について、すでにダイヤモンド状炭素薄膜の形成に関してさまざまな角度から検討を加えてきた^{30) - 34)}。

今回、a-SiC:H薄膜の作製において、パルスの成膜手法を適応することで、特に成膜温度の影響について詳細に検討を加えるとともに、今までに報告されている通常のプラズマCVD法との比較において、自己バイアス法の特異性等についても検討した。

栃木県南工業指導所：〒327-0847 栃木県佐野市天神町950

Kennan Industrial Research Institute of Tochigi Prefecture, 950 Tenjin, Sano, Tochigi 327-0847, Japan

* (株)サムコインターナショナル研究所：〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町36
Samco International Inc. 36 Waraya, Takeda, Fushimi, Kyoto 612-8443, Japan

2. 実験

2.1 反応装置, および反応パラメーター

本研究に用いたプラズマ反応装置 (サムコインターナショナル研究所製BP-1) は平行平板型の内部電極型で, 下部電極側に高周波を印加することにより発生する自己バイアス電圧を積極的に活用することにより成膜を行う装置である。今回は, 高周波電源をコントローラーにより制御することによりパルスの (5秒間の成膜と3分間の冷却期間の繰り返し) に成膜を行うことで, イオン衝撃による成膜温度の上昇を制御しつつ, 薄膜を形成した。高周波の出力は100 Wおよび200 W, 反応圧力は20 Pa一定とした。出発物質はテトラメチルシランで, 市販のもの (純度99.9%以上) を液体窒素で凍結させ, 真空引きによる脱気操作を行った後, ニードルバルブで所定の圧力に調整し, プラズマ反応器へ導入した。

2.2 成膜温度

本研究において使用した成膜装置は, 基板を設置する下部電極側に, 高周波が印加されるため, 熱電対等の導体を用いた温度センサーによる成膜温度の測定は不可能である。今回用いた温度計は蛍光式光ファイバ温度計 (安立計器㈱AMOTHX-FX-8500) と呼ばれるもので, センサー先端部分に組み込まれた蛍光物質に光ファイバを経由して励起光を当て, 蛍光の減衰速度から温度を測定するものである。

成膜中は, 下部電極上には自己バイアス電圧によりイオンシースが発生するが, 温度センサーの挿入によるシースの乱れやプラズマ状態の乱れは, 目視上, まったく観察されなかった。

また, 基板側に15℃の水を循環させ, 高周波の出力を100 Wおよび200 Wとした時の, 12パルス分の温度変化はFig.1のとおりで, 5秒間の成膜による急激な温度上昇と, 3分間の冷却に

Fig.1 Deposition temperature trace recorded using a fluorescent/optical thermosensor probe.

よる温度下降の繰り返しになる。この時, 各パルスにおける中間値をとり, その12パルス分の平均を成膜温度とした。この他の各成膜温度の設定は, 下部電極側に設置されているヒーターの温度制御により行った。

2.3 成膜速度および薄膜密度

従来の方法と同様な手法³⁰⁾により膜厚および質量を測定し, 成膜速度を求めた。また, この測定値から薄膜の密度を算出した。

2.4 内部応力

触針法 (東京精密製575A3DF) により成膜後のそりを測定し, 内部応力を求めた。この時, 成膜前のシリコンウエハ自体のそりをあらかじめ測定しておくことで, 補正を行った。用いた基板は (100) 面を持つ3インチのシリコンウエハで, 基板の厚さは約0.5 mm, 薄膜は約0.45 μm の厚さに成膜した。

2.5 薄膜硬度

シリコンウエハの基板上に約2.5 μm の厚さに成膜した薄膜についてヌーブ硬度を測定した。用いた硬度計はAKASHI MVK-G2で, 荷重は $49 \times 10^{-3}\text{N}$, 5回測定した平均値をヌーブ硬度とした。

2.6 マイクロラフネス

試料はシリコンウエハ基板の上に, 高周波出力, および成膜温度を変えて作製した。成膜時間はいずれの場合も30秒間 (6パルス分) 一定とした。

表面観察および粗さの測定は原子間力顕微鏡 (Seiko Instruments SPA-300) を用いて行った。この時, エタノールによる超音波洗浄を5分間行った試料表面について $2 \times 2 \mu\text{m}$ の範囲を観察し, 粒子状の異物が無い所を5ヶ所選び, 測定長約1 μm についての R_a (平均粗さ) を計測することで薄膜のマイクロラフネスとした。

2.7 接触角

温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 湿度 $60 \pm 2\%$ の雰囲気下において水との接触角を測定した。用いた接触角計はCA-A (協和界面科学) である。

2.8 光学的バンドギャップ

基板として, 1.0 mm厚の石英板を用いた。各成膜条件下, 30秒間 (6パルス分) 成膜した試料について, 日立製作所製分光光度計U-3500により吸光度の測定を行い, バンドギャップを算出した³¹⁾。

2.9 赤外スペクトル

薄膜硬度を測定した各試料について, 透過法により赤外スペクトルを測定した。用いた装置は, 日本電子㈱のJIR-5500である。

2.10 電子プローブ微小部分分析

薄膜硬度を測定した各試料について, 電子プローブ微小部分分析 (EPMA) により組成分析を行った。装置はJCXA-733 (日本電子) で, 波長分散型X線分光器を用いた。試料は無蒸着状態とし, 分析径は50 μm , 加速電圧7kVで分析した。

2.11 電子スピン共鳴スペクトル

ESR測定用の基板としては $3 \times 40 \times 0.5$ mmの合成石英を用いた。また、ESR測定用サンプルチューブは密栓ができるもので、サンプルチューブをプラズマ反応器内部の極力プラズマの影響を受けにくい所に設置し、同時に基板を下部電極上に設置した。排気後、出発物質であるテトラメチルシランを導入し、所定の条件で成膜を行った後、出発物質の導入を止め、十分に真空引きを行った。その後、アルゴンガスをリークした後、反応器内のアルゴンガス雰囲気下において、成膜した基板をサンプルチューブ内に移した後密栓し、反応器から取り出し直ちにESRスペクトルの測定を行った。成膜終了後、ESRスペクトルの測定までおよそ7~10分を要した。

用いた装置は日本電子(株)製のJES-RE1Xである。

ESRスペクトルの測定はX-band, 100 kHz変調, キャビティに25℃の恒温水を循環させながら行った。g値, 半値幅 (ΔH_{pp}) およびスピン濃度は Mn^{2+} および4-Hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine-1-oxylを標準物質として用いて決定した。

ESRスペクトルの測定には、10秒間 (2パルス) 成膜した薄膜を用いた。

3. 結果と考察

3.1 成膜速度

Fig.2に膜厚に関する成膜速度について示した。成膜速度は高周波の出力が高くなるにつれて、大きくなる。また、高周波の出力が同一の場合、成膜温度の上昇につれて減少するが、これは、基板表面における吸着確率が温度の上昇につれて減少するためと推定される。一方、この成膜速度を一般的な成膜法であるプラズマモードと比較すると文献によってさまざまである^{1), 4), 10), 13), 15), 17), 19), 20), 21), 24)}が、およそ30倍以上の成膜速度があることがわかった。またシランとメタンを出発物質とし、自己バイアス法によって成膜した文献値¹⁶⁾と比較しても30倍程度速い。この理由の詳細は不明であるが、おそらく自己バイアス法というイオン衝撃を積極的に活用した成膜方法と、出発物質との組み合わせがこのような結果をもたらしたものと考えられる。この高い成膜速度は実際のアプリケーションにおいてはかなりの優位性を示すもので、インラインにおいてSiC:H薄膜を成膜する場合には本報告による成膜法が極めて有効であることを示している。また、質量に関する成膜速度についても測定したが、傾向は膜厚に関する成膜速度の場合とほぼ同様であった。

3.2 自己バイアス電圧

自己バイアス電圧はFig.3に示すように、印加した高周波出力に大きく依存する。また、各高周波出力において、温度の上昇につれて、自己バイアス電圧がわずかに変動する傾向が観察された。これはダイヤモンド状炭素薄膜において観察された結果と同様な傾向であった。反応器内の下部電極と支持体との間に絶縁のために用いられている石英板の温度特性の変

Fig.2 Deposition rate of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

Fig.3 Self-bias voltage generated in a-SiC:H film depositions for 100 W and 200 W r. f. powers.

化等によるものと思われるが詳細は不明である。

3.3 薄膜密度

膜厚と質量に関する成膜速度から薄膜密度を算出しFig.4に示した。薄膜密度は高周波の出力が増加すると上昇し、また、高周波出力が同一の場合、成膜温度が上昇すると、増加する。これは一つには成膜表面に吸着された中性種やラジカル種の移動度や発生したフラグメントの自由度が成膜温度の上昇により増加することにより、薄膜構造の三次元化による緊密化がより促進されるため、薄膜密度の増加につながるのではないかと推定される。また、後述する赤外スペクトルの測定においても示唆されるように、高周波の出力や成膜温度が上昇すると薄膜内部からの脱水素反応が促進されることによって、結果的にSi-C結合等が増加することと対応しており、やはり薄膜内部の緊密度が増すことを意味している。これらは、後述するように薄膜硬度において得られた結果と良く一致する。

Fig.4 Film density of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

Fig.5 Knoop hardness of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

3.4 薄膜硬度

Fig.5に薄膜硬度を示した。これによれば、各出力において成膜温度の上昇によって硬度が増加することが示されている。これらの結果は、薄膜密度で得られた結果と良く一致しており、薄膜内のネットワーク結合の緊密性を反映するものと考えられる。

また、高周波出力が200 Wの場合の硬度上昇が大きい傾向にあり、これはイオン衝撃による効果が利いているものと思われる。最終的に20 GPaに近いような極めて硬質なa-SiC:H薄膜が得られることがわかった。

3.5 内部応力

Fig.6に薄膜の内部応力について示した。

得られた内部応力はいずれも圧縮応力であったが、成膜温度による内部応力変化は極めて特異的であり、高周波の出力が100 Wの場合は、初めは成膜温度の上昇につれて応力が低下する傾向を示すものの、成膜温度が193°Cでは上昇に転じる様子が見られている。一方、200 Wの場合では成膜温度が94°Cを越えてから上昇する傾向を示しており、成膜温度が内部応力に与える影響は一様ではない。

後述する赤外スペクトルの測定において示されるように、高周波の出力が100 Wで成膜温度が低い場合薄膜中にはメチル基やメチレン基のような大きな嵩を持つダングリングボンドの吸収が明瞭に観察される。これらは、周囲を押し広げる方向に作用するため、高い圧縮応力が観察されたものと思われる。成膜温度が上昇するにつれてこれら嵩高い基が減少するとともに、脱水素反応によるSi-C結合等の形成によって、薄膜自体の収縮現象が生じ、いったん、内部応力は低下傾向を示す。これが、内部応力が増加する方向に転じるのは、高周波出力や成膜温度の上昇によって薄膜の緊密度が充分増加すると、イオン衝撃による成膜表面への正イオンのくさび的な打ち込み効果が主として働くためと考察される。

Fig.6 Internal stress of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

3.6 マイクロラフネス

成膜温度によって、薄膜の表面形状がどう変化するかを、原子間力顕微鏡によって調べた。その結果、Fig.7に示すように、表面形状は、成膜温度によって系統的に変化することがわかった。これらを定量化するために、粗さのパラメーターとして平均粗さ (R_a) を用い、成膜温度との関係を示したのがFig.8である。各高周波出力で成膜した薄膜、いずれにおいても、明らかに成膜温度の上昇につれて、薄膜表面は平坦化することが示されている。これは成膜表面に吸着したラジカル種や中性種の移動性が温度の上昇につれて活発になると同時に、イオン衝撃によって成膜表面に生成したフラグメントの自由度が、温度が高いほうがより大きいために生じた現象であると思われる。この吸着種の移動性やフラグメントの自由度の高さから生じる薄膜表面における反応性の高さと後述する脱水素反応の促進等とが、薄膜の高密度化や、高硬化化、マイクロラフネスの低下等を引き起こすものと思われる。

Fig.7 Surface profile of a-SiC:H films for 100 W r. f. power as a function of deposition temperature.

Fig.9 Contact angle of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

Fig.8 Microroughness of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

Fig.10 Optical band gap of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

3.7 接触角

接触角は、Fig.9に示したように、各高周波出力において、成膜温度の上昇につれて、低下することが分かった。また、高周波出力が高いほど接触角が低い傾向にあることが示されている。接触角は薄膜表面の化学的な構造を反映したものと考えられる。この場合も、薄膜中の水素濃度は成膜温度や高周波の出力が高くなると低下することから、接触角はこの変化に対応したものとも考えられるが、最表面は空気中において酸化を受けることによる酸化皮膜を形成しておりその影響もあるため、詳細は明らかではない。

3.8 光学的バンドギャップ

光学的バンドギャップの変化をFig.10に示した。この場合も、高周波の出力が高い方がバンドギャップは低い結果が得られた。また、成膜温度の上昇につれて、バンドギャップは低下する傾向を示すものの、高周波出力が200 Wで、成膜温度が高くなると、成膜温度依存性はほとんど認められなかった。

光学的バンドギャップについては、従来炭素とケイ素の組成比との関連で論じられることが多かったが、その影響は明確ではない^(1) . 3) . 4) . 5) . 7) . 10) . 12) . 14) . 20)。ここでも後述のEPMAの結果から得られた炭素/ケイ素比との関連を見てみると、この比が低下するにしたがって光学的バンドギャップが低下する傾向を示すものの、高周波の出力との関連では、炭素/ケイ素比は出力依存性をほとんど示さないのに対して、光学的バンドギャップは出力依存性が明確にあり、炭素/ケイ素比だけで論ずることは難しい。一方、薄膜中の水素の挙動との関連をみると、後述の赤外スペクトルの結果からもわかるように、100 Wでは成膜温度の上昇につれて脱水素反応が進行する。一方200 Wでも脱水素反応は進行するものと思われるがその程度は100 Wに比較すると小さなものと考えられることから、光学的バンドギャップの変化は薄膜中の水素との関連が高いように思われる。いずれにしても薄膜中の炭素、ケイ素、水素の組成比が影響しあっているものと考えられる。

3.9 赤外吸収スペクトル分析

Fig.11に高周波出力を100 Wとしたときの各成膜温度における赤外スペクトルの変化を示した。得られたピークは 2900 cm^{-1} 付近：C-H伸縮振動， 2100 cm^{-1} 付近：Si-H伸縮振動， 1250 cm^{-1} 付近：Si-(CH₃)_nにおけるC-H変角振動， 1000 cm^{-1} 付近：-CH₂-変角振動， 800 cm^{-1} 付近：Si-C伸縮振動にそれぞれ帰属される^{3), 5), 10), 17), 20), 24)}。

これから、成膜温度の上昇による、薄膜内部の構造的な変化を推定すると、まず明らかに 2900 cm^{-1} 付近、 1250 cm^{-1} 付近、および 1000 cm^{-1} 付近のピーク強度がいずれも低下する現象が観察されたことから、成膜温度の上昇とともに、脱水素反応が進行していることは明らかである。しかも、 2100 cm^{-1} 付近のピーク強度が顕著な変化を示さないことから、ケイ素に結合した水素ではなく、炭素に結合している水素がより脱離しやすいことを示している。

これにつれて、 800 cm^{-1} 付近のピーク強度が増加するが、これは脱水素反応の促進につれて、Si-C結合が増加したことによるものである。

これらの変化は、上述した薄膜密度や、薄膜硬度の変化を極めて良く説明するもので、脱水素によって、薄膜構造がより緊密化に向かうことと対応している。

また、 2900 cm^{-1} 付近のC-H伸縮振動に帰因するピーク波形の変化に着目すると、SP³結合に帰因するピークよりも、より高波数側のSP²結合に帰因するピークの減少が顕著であり、水素の脱離がSP²結合を持った炭素原子上から起こりやすいことを示している。

また、高周波の出力が200 Wの場合は100 Wの場合ほど成膜温度の影響は認められないものの、スペクトルの変化に関してはほぼ同様な傾向を示した。

3.10 組成分析

EPMAの分析結果から薄膜中の炭素／ケイ素比を求め、Fig.12に示した。EPMAの場合、分析径や加速電圧、薄膜の密度等により分析領域が決められるが、最表面だけでなく薄膜内部の組成情報についても得られる利点がある。

Fig.12の結果はa-SiC:H薄膜の組成としてはケイ素原子よりも炭素原子が2倍以上多く存在することを示しており、炭素がかなり豊富に含まれる薄膜であることがわかる。また上述の赤外スペクトルの結果と照らし合わせながらみていくと、各高周波の出力において、成膜温度の上昇につれて水素の脱離が進行すると同時に、炭素の脱離も進行することを示している。成膜の機構を、イオン種が成膜表面を攻撃し、吸着反応する初期過程と薄膜表面に吸着あるいは結合してからの反応とに大別すると、成膜温度の上昇は吸着あるいは結合してからの反応に大きく関わっていると考えられるが、このとき、ケイ素原子に結合した水素やケイ素原子そのものは薄膜中から脱離しにくい傾向を示す一方で、薄膜のネットワーク構造を緊密化する過程において、炭素原子に結合した水素や豊富

Fig.11 IR spectra of a-SiC:H films for 100 W r. f. power and various deposition temperatures.

Fig.12 C/Si ratio of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

に存在する炭素原子が薄膜中から脱離することでSi-C結合形成の促進に貢献しているものと考えられる。

3.11 電子スピン共鳴スペクトル分析

電子スピン共鳴スペクトル (ESRスペクトル) はブロードなピークがg値2.0030~2.0034の間に観察された。このg値から、得られたスペクトルは炭素ラジカルに帰因するものと考えられる。しかし既報において報告したダイヤモンド状炭素薄膜のg値2.0027と比較すると、やや高い値であり、これはケイ素ラジカルが若干含まれることによる影響と思われる。しかし結果として本研究において得られた薄膜は、ラジカルの存在位置がほとんど炭素原子上にあることを示しており、これは脱水素反応が主に炭素原子上から進行することと関連があるものと推定される。一方、a-SiC:H薄膜に関するESRスペクトルの測定事例はあまり報告されていないが、ケイ素原子

上にラジカルを検出したK. Winerの報告 (g値:2.0055)¹⁵⁾ とは大きく異なっており, 本成膜法の特異性とも考えられる。

Fig.13にスピンの濃度を, Fig.14に線幅の変化を示したが, スピン濃度に関しては成膜温度の上昇につれて低下する傾向を示しており, ラジカル同士の反応が成膜温度の上昇につれて活発になり薄膜の緊密化が進むことと対応している。一方, 線幅については, 高周波出力が100 Wの場合, 線幅は低下する傾向を示すものの, 200 Wの場合はほとんど変化しない結果となった。この詳細は明らかではないが, 100 Wの場合メチル基やメチレン基等が脱離すること等によって薄膜の均質化が進むことで, 炭素ラジカルに及ぼす各種の相互作用が低下することによるものと考えられる。一方200 Wの場合はすでに均質化がかなり進んだ状況と考えられるので, 線幅の変化への影響は少なかったものと推定される。

Fig.13 Spin density of a-SiC:H films as a function of deposition temperature.

Fig.14 Line width of ESR signals as a function of deposition temperature.

4. 結 論

テトラメチルシランを出発物質とし, 自己バイアス法を用いてSiC:H薄膜を作製すると, かなり速い成膜速度が得られた。これは出発物質と自己バイアスによるイオン衝撃の効果を有効に用いた成膜法との組み合わせが有利に働いたものと思われるが詳細は明らかではない。しかし, 高い成膜速度は他法に比べると応用面での優位性があるものと考えられる。

一方, その薄膜組成は水素をかなり含有し, しかも炭素が豊富なSiC:H薄膜が形成されるものと思われる。成膜温度の影響としては, 温度の上昇につれて, まず水素の脱離が進行することで, 薄膜の緊密化が進み, さらに炭素も脱離する傾向にあることが分かった。これに伴い薄膜密度や薄膜硬度の上昇, マイクロラフネスの低下等が観察された。一方, 薄膜の内部応力については高周波の出力が100 Wで成膜温度が低い場合, メチル基等のかさ高いダングリングボンドが薄膜内に残存するために高い内部応力を示すものの, 成膜温度が上昇するにつれてこれらが脱離することによっていったんは低下するものと思われる。さらに, 成膜温度が上昇し, 薄膜が一定の密度以上に達するとイオン衝撃によるくさび的な打ち込み効果が現れ, 内部応力は上昇へと転じるものと考察される。

文 献

- 1) D. A. Anderson and W. E. Spear, *Philos. Mag.*, **35** (1977) 1-16.
- 2) H. Wieder, M. Cardona and C. R. Guarnieri, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **92** (1979) 99-112.
- 3) Y. Catherine and G. Turban, *Thin Solid Films*, **60** (1979) 193-200.
- 4) T. Shimada, Y. Katayama and K. F. Komatsubara, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 5530-32.
- 5) M. Le Contellec, J. Richard and A. Guivarc'h, *Thin Solid Films*, **58** (1979) 407-411.
- 6) W. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 3365-72.
- 7) Y. Tawada, K. Tsuge, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 5273-81.
- 8) Y. Tawada, M. Kondo, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Solar Energy Materials*, **6** (1982) 299-315.
- 9) M. A. Bayne, Z. Kurokawa, N. U. Okorie, B. D. Roe, L. Jonson and R. W. Moss, *Thin Solid Films*, **107** (1983) 201-206.
- 10) J. Saraie, Y. Fujii, M. Yoshimoto, K. Yamazoe and H. Matsunami, *Thin Solid Films*, **117** (1984) 59-69.
- 11) D. Kruangam, T. Endo, W. Guang-Pu, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L806-L80.
- 12) Y. Hattori, D. Kruangam, T. Toyama, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *App. Surf. Sci.*, **33&34** (1988) 1276-841.
- 13) H-K. Tsai and S-Chen Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 275-277.
- 14) A. Qayyum, J. I. B. Wilson, K. Ibrahim, S. K. Al-Sabbagh and U. Eicker, *Thin Solid Films*, **164** (1988) 221-226.
- 15) K. Winer, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 1759-61.
- 16) J. L. He, L. C. Chang and M. H. Hon, *Matter. Chem. Phys.*, **37** (1994) 170-174.
- 17) 藤井正, 吉本昌広, 冬木隆, 松波弘之, 信学技報, **94**

- (1994) 9-14.
- 18) A. Eliat, B. Yan, G. J. Adriaenssens and J. Bezemer, *J. Non-Cryst. Solids*, **198/200** (1996) 592-595.
- 19) J. L. He, M. H. Hon and L. C. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **45** (1996) 43-49.
- 20) I. Pereyra and M. N. P. Carrenõ, *J. Non-Cryst. Solids*, **201** (1996) 110-118.
- 21) H. Munekata, S. Murasato and H. Kukimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **37** (1980) 536-7.
- 22) Y. Masumoto, H. Kunitomo, S. Shinoya, H. Munekata and H. Kukimoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **59 & 60** (1983) 345-348.
- 23) S. W. Rynders, A. Scheeline and P. W. Bohn, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 2951-60.
- 24) P. Favia, R. Lamendola and R. d'Agostino, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1** (1992) 59-66.
- 25) S. ウィクラマナヤカ, A. M. ローベル, 中西洋一郎, 中村高遠, 畑中義式, 信学技報, **93** (1993) 9-13.
- 26) T. Hiraide, H. Yamada, O. Tsuji, T. Tatsuta, M. Sawai and P. Murawala, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.*, **3** (1990) 213-217.
- 27) H. Yamada, T. Hiraide, O. Tsuji, T. Tatsuta, M. Sawai and P. Murawala, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.*, **4** (1991) 323-328.
- 28) H. Yamada, T. Hiraide, O. Tsuji, T. Tatsuta, M. Sawai and P. Murawala, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.*, **5** (1992) 179-185.
- 29) T. Hiraide, H. Yamada and O. Tsuji, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7** (1994) 345-352.
- 30) H. Yamada, O. Tsuji and P. Wood, *Thin Solid Films*, **270**, (1995) 220-225.
- 31) 山田秀雄, 辻 理, 炭素, **172** (1996) 105-110.
- 32) H. Yamada and O. Tsuji, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105** (1997) 62-67.
- 33) H. Yamada and O. Tsuji, *J. Ceram. Soc. Japan*, **106** (1998) 41-46.
- 34) 山田秀雄, 辻 理, 炭素, **181** (1998) 2-7.