

(論文)

大気圧誘電体バリア放電によるポリマリック水素化アモルファスカーボンの官能基置換特性

Surface Modification of Polymeric Hydrogenated Amorphous Carbon Films Deposited by Atmospheric Dielectric Barrier Discharge



釘宮敏洋*
Toshihiro Kugimiya



甘中将人*
Masato Kannaka



高松弘行*(工博)
Dr. Hiroyuki Takamatsu



横溝臣智***(理博)
Dr. Mitsutoshi Yokomizo



中上明光***(理博)
Dr. Akimitsu Nakaue

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were deposited by atmospheric dielectric barrier discharge-chemical vapor deposition (DBD-CVD), and the functional group substitutions at the film surface were characterized. It was found that the $CH_3/(CH + CH_2)$ ratio in the a-C:H films deposited by DBD-CVD was higher than in other carbon films deposited by different methods, and a high-density of carboxyl group was introduced on the film surface due to oxidation and dry etching reactions by ultraviolet (UV) irradiation. These results were consistent with the zeta potential measurements and the analysis of the surface atomic structures using discrete variational X (DV-X) calculations.

まえがき = 近年、 μ -TAS (micro-Total Analysis System) と呼ばれるマイクロチップを利用した化学分析に関する研究が盛んに行われている¹⁾。マイクロチップ分析法は、ガラスや樹脂などの基板に幅 100 μ m 程度の流路を作り込んで、そこに試料や試薬などの溶液を導入して化学分析を行う方法である。マイクロチップ分析法の特徴は短時間・高感度分析であり、例えば蛍光標識した DNA やタンパク質などの生体分子をマイクロチップ電気泳動によって分析した例が報告されている²⁾³⁾。高感度分析には、マイクロ流路壁面での生体分子の吸着を抑制する必要があり、生体親和性をもつ材料、例えば MPC ポリマ (2-methacryloyloxyethylphosphorycholine)⁴⁾などが壁面コーティング材料として注目されている⁵⁾。MPC ポリマは生体メンブレンと似た構造を有し、すでに人工血管壁面やコンタクトレンズなどのコーティングにも使われている。

我々は、大気圧誘電体バリア放電で成膜した高水素含有の水素化アモルファスカーボン膜がハイドロカーボン分子と同等の結合エネルギーを有し、膜表面の官能基置換も容易であることに着目し、新しいマイクロチップ向けコーティング膜の開発を行っている。本稿では、MPC ポリマのように吸着抑制の機能だけでなく、吸着・非吸着の 2 つの制御を行うことができるコーティング膜の開発と、その機能を応用したマイクロチップの開発を目的に、大気圧誘電体バリア放電で成膜した水素化アモルファスカーボン膜の膜および表面構造、さらに官能基置換特性を評価した。

1. 大気圧誘電体バリア放電による水素化アモルファスカーボン膜

1.1 水素化アモルファスカーボン膜の成膜

近年、誘電体バリア放電などの大気圧下での水素化アモルファスカーボン膜の成膜が試みられている^{6)~8)}。大気圧プロセスはその生産性が高いこと、コストが安いことがその理由である。

本実験に使用した誘電体バリア放電 CVD (Dielectric Barrier Discharge-CVD: DBD-CVD) 装置の構成図を図 1 に示す。高周波電圧 (13.56MHz) が誘電体でコーティングされた円筒型カソード電極に印加され、カソード電極とグランド電極上に置かれた基板間の狭ギャップに局所的な誘電体バリア放電が発生する。基板を矢印方向に搬送させながら成膜を行う、スキャン成膜方式を適用した。回転式カソード電極の特徴は、円筒の高速回転によ

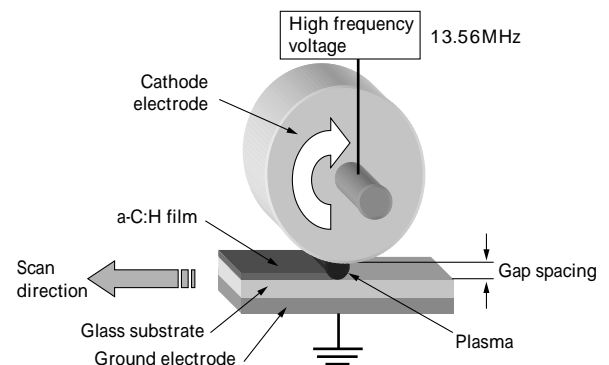


図 1 回転式カソード電極を有する誘電体バリア放電の構成図
Fig. 1 Dielectric barrier discharge with rotating cathode

*技術開発本部 電子技術研究所 **(株)コベルコ科研 エレクトロニクス事業部

りギャップへの均一なガス供給と排出が自動的に行われるため、高速成膜と均一性が容易に両立できることである⁹⁾。

1.2 カーボン膜の官能基置換と生体分子の吸着抑制

大気圧下で成膜した水素化アモルファスカーボン膜の含有水素量は減圧放電の水素量よりも高く、多くの sp³ や sp² 軌道の C-H_x (x = 1 ~ 3) を含むことから⁷⁾⁸⁾、原子間の結合エネルギーが低く、官能基置換が容易であると予想される。

我々は、表面官能基置換方法として UV 照射 (254nm, 471kJ/mol) を適用した。254nm の UV エネルギーは、多くのヒドロカーボン分子の C-H 結合 (434 ~ 339kJ/mol) や C-C 結合 (468 ~ 344kJ/mol) のエネルギーよりも高い。大気圧下で成膜した水素化アモルファスカーボン膜の結合エネルギーがヒドロカーボン分子と同程度であれば、UV 照射による空気中の酸素や水による酸化反応によって水素化アモルファスカーボン膜表面に C-O 結合を含む官能基の導入が期待される。UV 照射法の利点は、フォトマスクを使い任意の場所のみ官能基置換を行うことができることであり、マイクロチップ上に機能に適した官能基をサブミクロンオーダーで所望の部分に導入することが可能となる。

前述したタンパク質や DNA などの生体分子溶液を分析するマイクロチップにおけるマイクロ流路の壁面吸着の評価パラメータとして、我々は膜表面の溶液浸せき中での電位 (ゼータ電位) に注目した。タンパク質などの生体分子は、SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) 処理などの化学処理によって負電荷をもたせることができ、膜表面の官能基置換によって膜表面のゼータ電位を任意に制御できれば、吸着・非吸着の機能を付与することができる。

2. 実験条件と評価方法

2.1 実験条件

本実験で使用した成膜条件を表 1 に示す。水素化アモルファスカーボン膜の成膜に使用したプロセスガスは、He/CH₄ と He/C₃H₆ である。プロセスチャンバの圧力は 700Torr、ギャップは 1mm とした。回転式カソード電極の回転数は 1 500rpm (周速度: 7.85m/sec)、ガラス基板の搬送速度は 20cm/min とした。成膜基板は厚さ 0.7mm の無アルカリガラス (コーニング社製 # 1737) を用いた。官能基置換に用いた UV 光 (波長: 254nm) の照射強度は 0.6mW/cm²、照射雰囲気は大気とした。

2.2 評価方法

ガラス基板上に成膜した水素化アモルファスカーボン膜は、FTIR (測定装置: JIR-5500, 日本電子) を用いて解析した。2900cm⁻¹ 付近にみられる様々な C-H 結合の分布は、表 2 に示す伸縮 C-H 結合を使って決定される⁸⁾、¹⁰⁾⁻¹²⁾。また含有水素量 N_i は、式 (1) に示す吸収積分の和として表される。

$$N_i = A_i \int (\nu) d \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 ν は波数における吸収係数、 A_i は定数である。また水素濃度の定量測定に対しては、ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis, 測定装置: HRBS-500, 神戸製

表 1 成膜条件

Table 1 Deposition conditions

Substrates	Corning #1737, 0.7mm thickness
Dielectric material	0.1mm thickness Al ₂ O ₃ coated on cathode electrode
Rotation speed of cathode	1 500rpm (velocity : 7.8m/s)
Total gas pressure	700Torr
Source gas	He (690Torr)/CH ₄ (10Torr) or He (690Torr)/C ₃ H ₆ (10Torr)
Frequency of power supply	13.56MHz
Discharge gap spacing	1mm
Discharge power	800W
Substrate scan speed	20cm/min
Substrate temperature	RT

表 2 C-H 伸縮モードにおける吸収ピーク

Table 2 Absorption peaks in a-C:H stretching vibration region

Wavenumbers (cm ⁻¹)	Bond type
2850-2855	sp ³ -CH ₂ (symmetrical)
2870-2875	sp ³ -CH ₃ (symmetrical)
2905	sp ³ -CH
2920-2925	sp ³ -CH ₂ (asymmetrical)/sp ³ -CH
2960-2970	sp ³ -CH ₃ (asymmetrical)
3000	sp ² -CH (olefinic)

鋼所)を用いた。硬さ測定はナノインデンタ (測定装置: XP, MTS Systems) で行った。

今回ゼータ電位測定に使用した溶液は生体分子を想定し、中性 pH7.5 (10mM NaCl 溶液) とした。ゼータ電位の測定は大塚電子製の ELS800 を用いた。

さらに DV-X (Discrete Variational X) 分子軌道計算法を用い、官能基置換後の表面構造モデルにおける個別原子の正味電荷計算を行った。同計算結果とゼータ電位の測定結果から、ゼータ電位を下げる官能基の同定を行った。これら DV-X 解析の手順は、1) XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) による官能基置換後の表面 C の状態分析、2) XPS 分析の結果に基づく Cerius2 (科学計算, シミュレーションソフトウェア: Accelrys Software Inc.) を用いた表面構造モデルの決定および MM2 力場による構造の最適化、3) それぞれの構造モデルの DV-X 計算 (プログラム: scat¹³⁾、4) 分子軌道計算結果よりそれぞれの構造モデルにおける個別原子の正味電荷および分子軌道準位の算出、の順序で進めた。

3. 実験結果

3.1 水素化アモルファスカーボン膜の特性

大気圧誘電体バリア放電によって成膜した水素化アモルファスカーボン膜の成膜条件と解析結果を、表 3 に示

表 3 水素化アモルファスカーボン膜の膜特性

Table 3 Typical characteristics of a-C:H films

Deposition method	Contents of hydrogen	CH ₃ /(CH + CH ₂) ratio	Micro-hardness
He/CH ₄ in DBD-CVD	30-35at. %	-	0.3GPa
He/C ₃ H ₆ in DBD-CVD	30-35at. %	0.88	0.3GPa
CH ₄ in low-pressure PECVD	20-25at. %	0.65	6.9GPa
In magnetron sputter	15at. %	0.36	8.3GPa

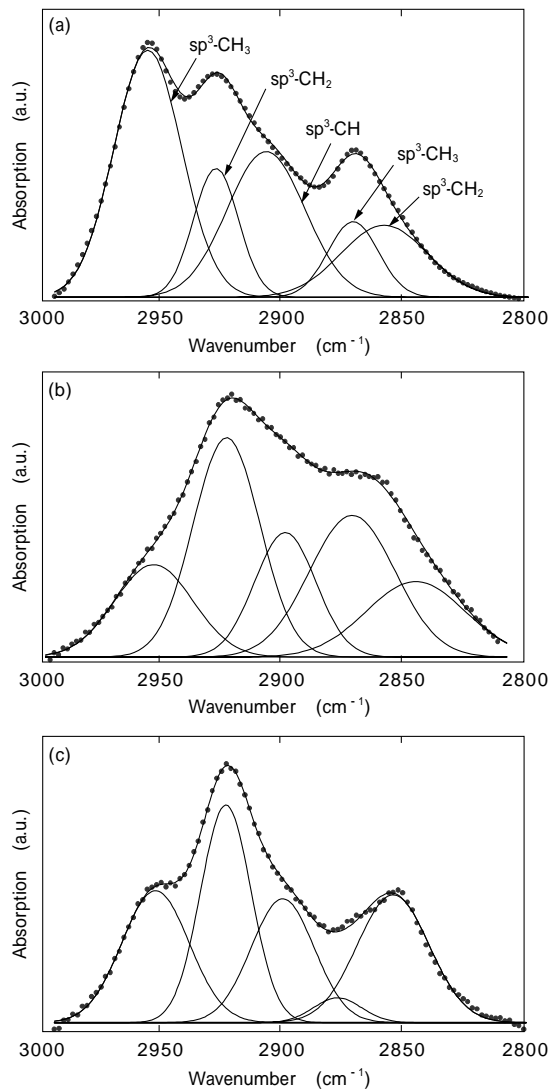


図2 水素化アモルファスカーボン膜におけるC-H吸収スペクトルのカーブフィッティングの結果 (a)誘電体バリア放電, (b)減圧プラズマCVD, (c)マグネトロンスパッタ

Fig. 2 Curve-fitting of FTIR absorption spectra of a-C:H films deposited by (a)DBD-CVD, (b)low-pressure PECVD and (c)magnetron sputtering

す。比較の DLC は、典型的なマグネトロンスパッタと平行平板型減圧プラズマ CVD(PECVD)によって成膜した。誘電体バリア放電 CVDのプロセスガスが He/C₃H₆ の場合、成膜速度が 80nm・m/min となった。これは He/CH₄ 系の場合よりも 10 倍以上速い。理由として、プラズマ中の解離反応において電子や励起 He と C₃H₆ 衝突解離断面積が大きいこと、また分子構造中に弱い C-C 結合を含むためであると考えられる。

図2は、誘電体バリア放電と減圧プラズマ CVD, マグネトロンスパッタによる水素化アモルファスカーボン膜の FTIR スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは、C-H 伸縮振動(表2参照)による 2700~3100cm⁻¹ 付近の吸収を示し、それぞれの振動モードをカーブフィットで分離している。表3に示すように、FTIR や ERDA 分析による水素含有量は、誘電体バリア放電 CVD で 30~35at%, 減圧プラズマ CVD で 20~25at%, マグネトロンスパッタで 15at%であった。CH₃/(CH+CH₂) 比は、誘電体バリア放電にて 0.88, 減圧プラズマで 0.65, マグネトロンスパッタで 0.36であった。水素含有量の増加とともに

に、CH₃/(CH+CH₂) 比は大きくなり、図2(a)と(c)の結果から、誘電体バリア放電では 2960cm⁻¹ の sp³-CH₃ の吸収がマグネトロンスパッタよりも大きいことがわかる。

一方、水素化アモルファスカーボン膜中の高 CH₃/(CH+CH₂) 比は、表3に示すように膜硬度を著しく低下させる。Dongping ら¹⁴⁾によると、水素化アモルファスカーボン膜の硬さは CH₃/(CH+CH₂) 比に大きく依存する。これは CH₃ グループが末端基であり、結合ネットワークの形成を阻害するからである¹⁵⁾。高 CH₃ は高水素含有の柔らかいポリマリック薄膜の形成を促進し¹⁶⁾、結果として誘電体バリア放電による高 CH₃ 含有のポリマリック水素化アモルファスカーボン膜は nm サイズの 3 次元クラスター¹⁷⁾から構成されていると考えられる。このため CVD ダイヤモンドと比較して原子間の結合エネルギーが弱いため、UV 照射などによって容易に官能基置換が行える。

3.2 水素化アモルファスカーボン膜表面の官能基置換

図3に、水素化アモルファスカーボン膜の膜厚と水の接触角の UV 照射(波長: 254nm)時間依存性を示す。UV 照射後の膜厚の結果から、接触角が疎水性(100度)から親水性(15度)に変化すると同時に、ドライエッチ反応が表面で起こっている。C-OH, H-C=O, HO-C=O のような C-O 結合は親水表面を示すことが知られており、上述したように、高 CH₃ 濃度を含む水素化アモルファスカーボン膜の構造は弱い結合ネットワークである。そのため、酸素や水によるバックサイド C-C 結合への酸化反応が表面のみでなく、膜内部まで容易に進行する。最終的に酸化反応の進行の一方で、CO₂ のような反応生成物が表面で生成する。一方、ダイヤモンド表面は酸素ラジカルやヒドロキシルラジカルを含まない大気中では酸化反応は進行しない。誘電体バリア放電で成膜した水素化アモルファスカーボン膜は、ドライエッチ反応を使うことによって、フォトリソスト塗布工程なしに直接マ

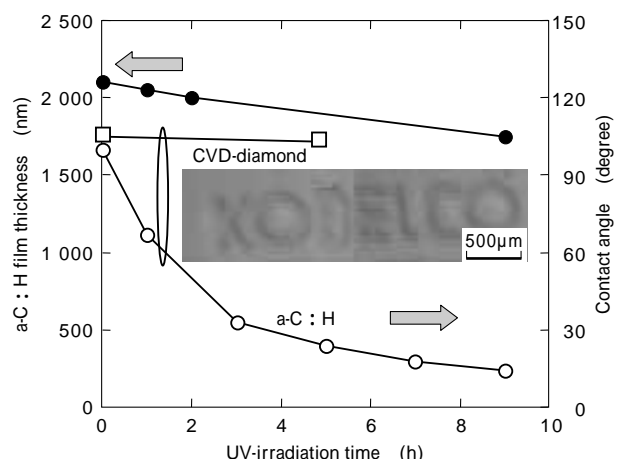


図3 誘電体バリア放電によって成膜した水素化アモルファスカーボン膜の膜厚と表面接触角の紫外線(254nm)照射時間依存性(参照としてCVDダイヤモンドの接触角結果も記載、図中の写真はコンタクトフォトマスクを用いたパターンニング例)

Fig. 3 Dependence of a-C:H thickness and water contact angle on UV-irradiation time for films deposited by DBD-CVD (Thickness of CVD-diamond is shown as a reference. Photograph inside Fig.3 shows a-C:H patterns etched by UV irradiation for 10hrs using Cr-photomask)

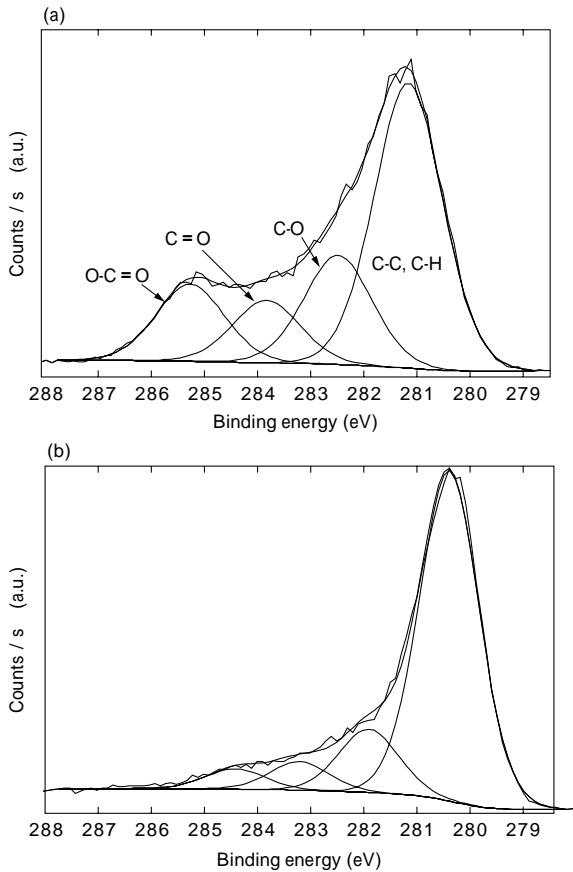


図4 UV照射8時間後の水素化アモルファスカーボン膜のC1sスペクトル (a) 誘電体バリア放電 (C-C, C-O, C=O, O-C=O はそれぞれ41%, 15%, 8%, 11%) (b) 減圧プラズマCVD (C-C, C-O, C=O, O-C=O はそれぞれ60%, 12%, 5%, 4%)
 Fig. 4 XPS spectra of a-C:H irradiated by UV light for 8hrs, (a)DBD-CVD and (b) low-pressure PECVD (C-C, C-O, C=O and O-C=O were 41%, 15%, 8% and 11% in DBD-CVD, 60%, 12%, 5% and 4% in low-pressure PECVD, respectively)

マイクロパターンを加工することができる。図3中には、Crフォトリソマスクを使用したドライエッチによるマイクロパターンを形成した例を示す。マイクロパターンの形成が明確に確認できる。

UV照射後の水素化アモルファスカーボン膜のC1sスペクトルを、図4に示す。誘電体バリア放電CVDによる水素化アモルファスカーボン膜の場合、表面C-HとバックサイドC-C結合がC-H(C-C), C-O, C=O, O-C=Oへと変化していく。その結合量は、順に41%, 15%, 8%, 11%となっている(酸素原子の23%を除く)。減圧プラズマCVDの場合と比較して、C-O結合の全量が多く、特にカルボキシル基の量が減圧プラズマCVDと比較して3倍以上多いのが特徴である。これは前述したようにC-C結合ネットワークが弱く、酸化反応が高密度で速く進行するためである。下記(2)に示すように、最終的にカルボキシル基が高密度で生成されると考えられる。

$$C-C(344 \sim 468 \text{ kJ/mol}) < C-H(339 \sim 434 \text{ kJ/mol}) < UV(471 \text{ kJ/mol}) < C=O(749 \text{ kJ/mol}) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、()内の値は多くのヒドロカーボン分子の結合エネルギーである。

3.3 C-O結合を含む表面のゼータ電位とDV-X計算

図5は、pH7.5, 10mM NaCl溶液でのゼータ電位の

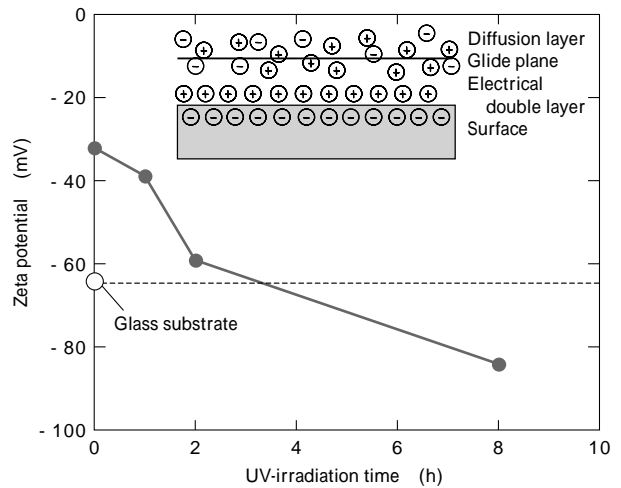


図5 pH7.5, 10mM NaCl 溶液中での誘電体バリア放電で成膜した水素化アモルファスカーボン膜のゼータ電位のUV照射時間依存性

Fig. 5 Dependence of zeta potential at pH7.5 in 10mM NaCl solution on UV-irradiation time for films deposited by DBD-CVD (Zeta potential is defined as glide plane's potential outside double electrical layer as shown in Fig. 5)

UV照射時間依存性である。ゼータ電位はUV照射時間の増加とともに減少することがわかる。これはC-O結合密度の増加が、図3で示したようにUV照射によって起きるという結果と一致する。8時間UV照射後のゼータ電位は、参照ガラス基板よりも30%低い。一般に水中のガラス表面はSi-OHで終端されており、ゼータ電位は高密度なOH結合(それは酸素原子の高い電気陰性度をもつ)表面のために低くなる。低ゼータ電位をもつ表面は負電荷をもつ生体分子の吸着を抑制することができ、UV照射によって、同一水素化アモルファスカーボン膜表面上に2つの異なるゼータ電位をサブミクロンオーダで形成することができる。これを応用すれば、親水/疎水表面といった機能や2つのゼータ電位を使った機能を利用した新しいマイクロチップが実現できる。

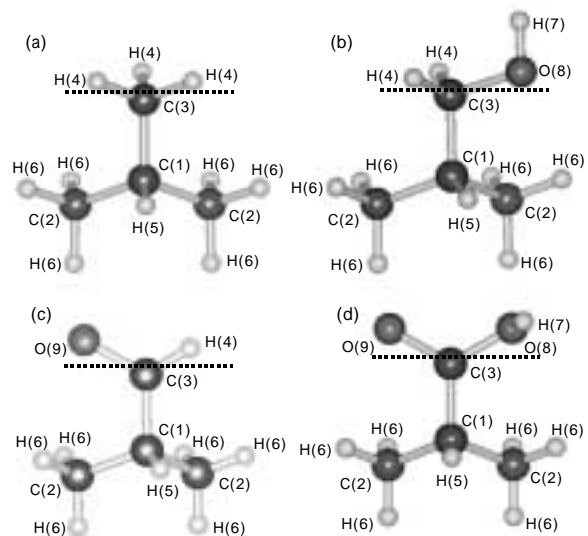


図6 DV-X解析のための基本構造モデル, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇, (d)COOH-C₃H₇ (これらの構造は分子動力学計算によって最適化されている)
 Fig. 6 Structure models for DV-X analysis, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇ and (d)COOH-C₃H₇ (The structures have been optimized by molecular dynamics calculation)

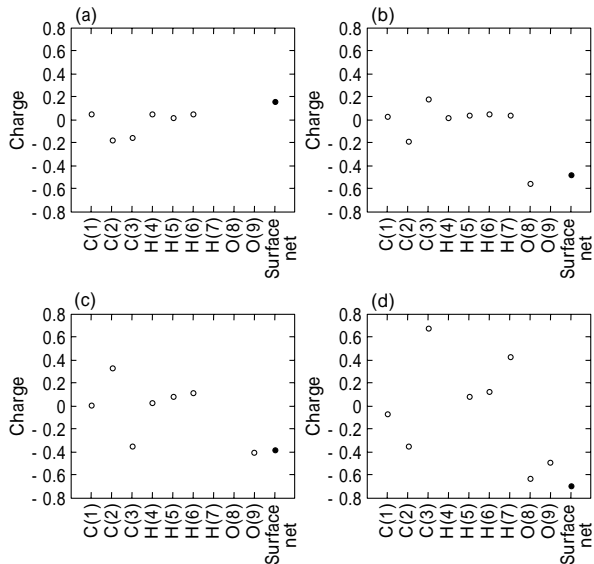


図7 図6のそれぞれのモデルにおける各原子の電荷, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇, (d)COOH-C₃H₇, ()内の数字はNumber of Equivalent (NEQ)を示す。図中Surface netはα(3)上の正味電荷

Fig. 7 Charge distribution in each structure model, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇ and (d)COOH-C₃H₇ (Numbers in () means Number of Equivalent (NEQ). Surface net charge is defined as net charge on C(3))

C-O結合のどの種類が水素化アモルファスカーボン膜のゼータ電位を下げるのかを考察するために、我々はDV-Xを使って表面電位を計算した。図6(a)-(d)に示す4つの表面構造モデルは、FTIRとXPSの結果から導出した。CH₃とCH₂からなる成膜時のモデルを、図6(a)に示す。C-OH, O=C=O, HO-C=Oを含むUV照射後の構造を、図6(b),(c),(d)に示す。図6に示すそれぞれの構造モデルの電荷分布の計算結果を、図7に示す。図6(a)の成膜時の水素終端モデルにおいて、それぞれの終端水素H(4)は+0.05となる。

一方、図6(c)のH-C=Oモデルでは、酸素α(9)は-0.41,そしてH(4)は0.03となる。図6(d)のHO-C=Oモデルでは、α(9)は-0.49,α(8)+H(7)は-0.21である。図6中波線で示すそれぞれのC(3)の上の正味電荷は、CH₃, C-OH, H-C=O, HO-C=Oモデルでそれぞれ、+0.16, -0.48, -0.37, -0.70であった。カルボキシル基(HO-C=O)は低い表面電位(低いゼータ電位)をもつため、高密度導入が可能であればゼータ電位を下げる理想的な表面であると考えられる。しかしながら、UV照射による官能基置換は酸化反応を使うため、カルボキシル基のみといった特定の官能基だけに置換することは難しく、今後の課題である。

3.4 DV-X 計算結果の妥当性

最後にDV-X計算結果の妥当性を評価するために、図6の表面構造モデルから計算した軌道準位の検証を行った。図8は、それぞれの表面構造モデル(図6参照)の軌道準位の計算結果を示す。0レベルはHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)準位として定義される。図6(c)で示されるH-C=Oと図6(d)のHO-C=Oの導入によって、C=O結合(α(3)の2pとα(9)の2p)によるLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)レベル

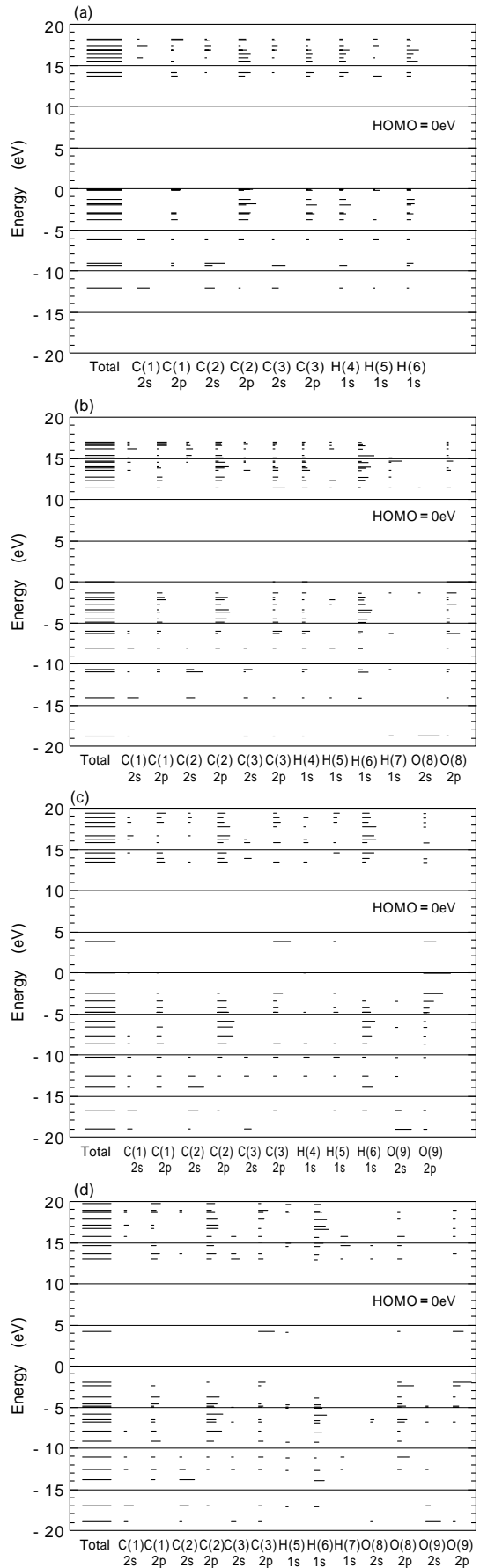


図8 図6のそれぞれのモデルにおける分子軌道準位, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇, (d)COOH-C₃H₇ (0eVはHOMOはHOMO, 線の長さは電子の捕獲確率を表現している)

Fig. 8 Molecular energy levels of each structure model, (a)CH₃-C₃H₇, (b)OH-C₃H₇, (c)COH-C₃H₇ and (d)COOH-C₃H₇ (Energy 0 level is defined as HOMO level. Length of each level expresses the possibility captured by electrons)

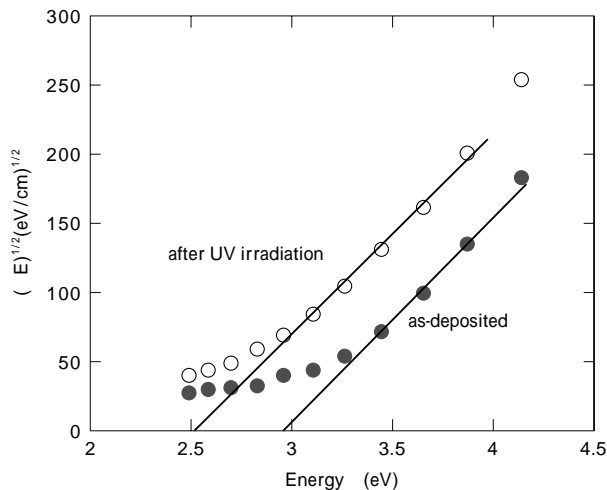


図9 誘電体バリア放電で成膜した水素化アモルファスカーボンの光学バンドギャップ (UV照射前は2.97eV, UV照射後は2.50eV)

Fig. 9 Change in optical band gap (E_{opt}) of the film deposited by DBD-CVD using Tauc plot before and after UV-irradiation for 8hrs (E_{opt} before and after UV irradiation is 2.97eV and 2.50eV, respectively)

がHOMO レベル直上に現れ、そのHOMO とLUMO 間のバンドギャップ準位は4eV と小さくなる。これらの結果は、成膜直後の水素化アモルファスカーボン膜が透明であるのに対し、UV照射後の水素化アモルファスカーボン膜はわずかに黄色化する実験結果と一致する。実際、式(3)に示すタウツプロット¹⁸⁾によって決定される光学バンドギャップをUV照射前と後でそれぞれ測定した。

$$(E) = k(E - E_{opt})^2 / E \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 k は吸収係数、 k は定数、 E_{opt} は光学バンドギャップである。図9に示すように、UV照射後の E_{opt} が2.97eVから2.50eVに減少する。図8(c)(d)に示すC=O結合を含む水素化アモルファスカーボン膜の光学バンドギャップ値が、図9に示す実験結果の光学バンドギャップよりもかなり高いが、C=O結合による軌道準位の導入によって光学バンドギャップが減少することを定性的に説明している。以上のことからDV-X計算の妥当性が検証されたと考えられる。

むすび=誘電体バリア放電によってガラス基板上に水素化アモルファスカーボン膜を成膜し、膜質および表面官能基置換特性を評価した。誘電体バリア放電での膜中の

CH₃/(CH+CH₂)比は他のカーボン膜と比較して高いことがわかった。また誘電体バリア放電で成膜した水素化アモルファスカーボン膜に対しUV照射(波長:254nm)を行った結果、膜表面の酸化とドライエッチ反応によって高密度のカルボキシル基が導入されることがわかった。カルボキシル基の導入量は減圧プラズマCVDのDLCよりも3倍以上高く、ゼータ電位も低下することがわかった。これらの結果から、誘電体バリア放電による水素化アモルファスカーボン膜は、生体分子などの吸着・非吸着を制御するコーティング膜として期待でき、 μ -TASなどマイクロチップへの低コスト壁面コーティング材として応用できると考えられる。

本研究の一部は、NEDO先進ナノバイオプロジェクト「レーザー干渉光熱変換法によるサブアトム生体分子分析技術の研究開発」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) A. Manz et al. : Sens. Actuators, Vol.B1 (1990) p.244.
- 2) N. H. Chem, D. J. Harrison : Electrophoresis, Vol.19 (1998) p.3040.
- 3) J. S. Rossier et al. : ibid., Vol.20 (1999) p.727.
- 4) K. Ishihara et al. : J. Biomed. Mat. Res., Vol.26(1992) p.1543.
- 5) A. Oki et al. : Electrophoresis, Vol.22 (2001) p.341.
- 6) M. Segers and S. K. Dhali : J. Electrochem. Soc., Vol.138 (1991) p.2741.
- 7) S. P. Bugaev et al. : Surf. Coat. Technol., Vol.96 (1997) p.123.
- 8) L. Dongping et al. : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39 (2000) p.3359.
- 9) Y. Mori et al. : Rev. Sci. Instrum., Vol.71 (2000) p.3173.
- 10) M. P. Nadler et al. : Thin Solid Films, Vol.116 (1984) p.241.
- 11) P. Couderc and Y. Catherine : Thin Solid Films, Vol.146 (1987) p.93.
- 12) J. W. Zou et al. : J. Appl. Phys., Vol.67 (1990) p.487.
- 13) H. Adachi et al. : J. Phys. Soc. Jpn., Vol.45 (1978) p.875.
- 14) L. Dongping et al. : J. Phys. D. Appl. Phys., Vol.34 (2001) p.1651.
- 15) J. C. Angus and F. Jansen : J. Vac. Sci. Technol., Vol.A6 (1988) p.1778.
- 16) W. Jacob and W. Moller : Appl. Phys. Lett., Vol.63 (1993) p.1771.
- 17) M. A. Tamor and C. H. Wu : J. Appl. Phys., Vol.62 (1989) p.1007.
- 18) J. Tauc : Amorphous and Liquid Semiconductors (1974) Plenum Press.