



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	DCプラズマCVD法による3次元基板上へのTiN膜生成 : アルゼンチン共和国へのプラズマプロセッシング技術協力
Author(s)	下妻, 光夫; Lasorsa, Carlos; Rodrigo, Adolfo
Citation	北海道大学医療技術短期大学部紀要, 8, 173-182
Issue Date	1995-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/37585
Type	departmental bulletin paper
File Information	8_173-182.pdf



原 著

DC プラズマ CVD 法による 3 次元基板上への TiN 膜生成

— アルゼンチン共和国へのプラズマプロセッシング技術協力 —

下妻 光夫・Carlos Lasorsa*・Adolfo Rodrigo*

Deposition of TiN Film on the Three-Dimensional Substrate Using DC Plasma CVD Method

— Technical Cooperation for Plasma Processing of Industrial Materials in the Argentine Republic —

Mitsuo Shimozuma, Carlos Lasorsa* and Adolfo Rodrigo*

Abstract

Gold color Titanium Nitride (TiN) films have been deposited on three-dementional substrates by DC plasma CVD using $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ mixture at 550°C substrate temperature. Each of the curves of deposition rate against $k (= \text{N}_2 / \text{TiCl}_4)$ is found to have a maximum value. The value of k for the maximum increases with increasing TiCl_4 flow rate. The deposition rate with $\text{TiCl}_4 = 8.4\text{sccm}$ and $k > 3.5$ was about $3 \mu\text{m/h}$. The value of Vickers hardness of deposited TiN film was about 2000Hv at $k = 3$ using Micro-Vickers hardness tester with a load of 2gf. The value of the measured Vickers hardness has a dependence of N_2 concentration in the process gas. The dependence is in agreement with Laimer et al. Moreover, the Vickers hardness increases with increasing substrate bias voltage. The Cl content $(= \text{Cl} / (\text{Ti} + \text{N} + \text{O} + \text{C}))$ in the deposited TiN films was measured using XPS method, and decreases with increasing the substrate bias voltage. The atomic % value of the Cl content has about 2% at -300V substrate bias voltage and $k = 2$.

〈要 旨〉

金色で硬質な TiN 膜を $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガスを材料として DC プラズマ CVD 法により生成した。基板加熱は、 550°C 一定であり、3

次元基板上への堆積のため基板をプラズマ中で堆積時に回転させた。堆積率は、 TiCl_4 流量が増すと堆積率が増加し、最大堆積率 $3 \mu\text{m/h}$ 以上が得られた。プラズマ電流に対して堆積率が上昇し、 500mA を越えると飽和していく傾向

北海道大学医療技術短期大学部診療放射線技術学科

* アルゼンチン共和国原子力委員会研究所プラズマ物理科学部門

Department of Radiological Technology, College of Medical Technology, Hokkaido University

* Argentine Atomic Energy Commision, Plasma Physics and Technology Division

が見られた。TiN 膜の硬度は、 $k (=N_2/TiCl_4) = 3$ でヴィッカーズ硬度約2000Hv が得られ、TiN の熱CVD 法、PVD 法で得られたものとほぼ一致した。基板バイアス電圧 V_B に対するヴィッカーズ硬度は、上昇し飽和する傾向が得られた。また、膜中の塩素 (Cl) 含有率は、 N_2 の流量と k が増すとわずかに上昇する傾向があり、2% 以下であった。更に、Cl 含有率は、 V_B の上昇で Cl の量を大きく減少させる事が出来た。

1. はじめに

TiN は、高い硬度 (ビッカース硬度: 2000~2500Hv) を持ち、また耐腐食性・耐摩耗性・潤滑性・良導電性・黄金色等の特性を持っている。これらのことから、非常に広い分野で応用されている。最近では、医療分野への応用が進み、その多種な材料へ TiN 薄膜コーティングが行なわれ、耐腐食性、耐摩耗性、生体適合性などの向上に役立って来ている。この Ti および Ti 合金が生体適合材料として使われる理由の一つとしては、骨により近い弾性係数を持っていることである¹⁾。例として、20年以上前からプラズマプロセスによる人工骨の代替材料 (金属、セラミックス等) 表面へのポーラス (多孔性) な Ti, TiN 膜のコーティング等が行なわれている²⁾。これにより人工骨と生体との適合性が格段に上がり、生体組織と人工骨との付着性が増す結果が発表されている^{2) 4)}。また、人工関節の表面耐摩耗性・潤滑性の向上に、この TiN 等の薄膜コーティングがなされ、良い結果が得られている³⁾。ここで使用するプラズマ表面コーティング技術によって、更に抗菌性の高い銀の薄膜を医療用器具 (カテーテル、骨固定金属など) 表面にコーティングを施すことも盛んになり、商品化されつつある (Spire Corporation, ㈱日新電機など)。また、工具等の金属表面にコーティングすることでドリルやバイトなどの切削器具の長寿命化が行なわれ、金型 (アルミダイキャスト) の複雑な内表面へのコーティン

グにより面保護が計られ⁴⁾、更に車のエンジン内壁の硬質化、潤滑性・耐摩耗性等の確保のための TiN 薄膜のコーティングが行なわれ、エンジンの軽量化がなされている。電子素子分野では、半導体集積回路内部の極微細配線材の拡散バリア材としての使用が検討され、研究が盛んになされて来ている⁵⁾。TiN 膜の色調は見事な黄金色を呈し、また硬く傷がつかないなどのため、装飾品 (ペンダント、ネックレス、タイピン、時計の金属部分等) の多くに表面コーティングされ使われている。

このように、TiN 薄膜は、多種の分野で応用され重要な位置を占めているため、この材料の特性向上、生成技術の開発研究が十分に行なわれなければならないと考えられる。一般にこれまでの TiN 膜生成は、熱CVD (Thermal Chemical Vapor Deposition) 法や PVD (Physical Vapor Deposition) 法が使われている。これらの方法では、被堆積物が高熱にさらされ熱劣化が起り、また PVD によっては細部へのコーティングが不十分であったりする。従って、現在プラズマCVD 法により堆積基板温度を下げ、微細孔壁への堆積などの難点も克服しようとする研究が多くなって来ている⁶⁾。これらのことから、本研究は、直流 (DC) プラズマCVD 法により良質な TiN 膜を生成するための最適なプロセス条件を見出すための基礎研究を行なったものである。

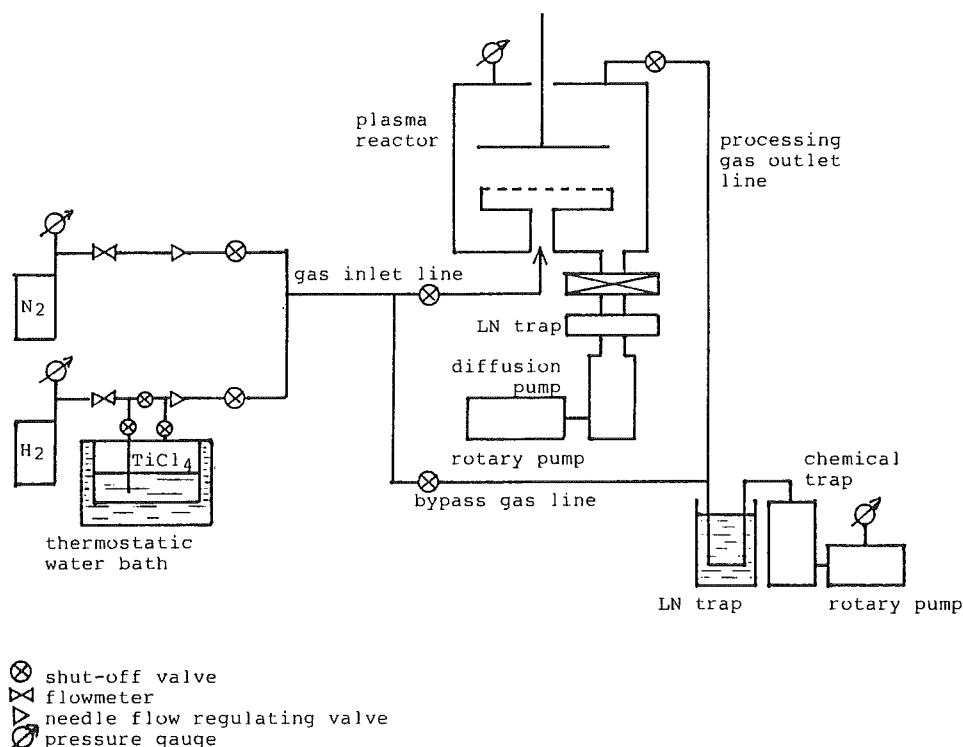
本研究は、筆者が外務省関連団体である国際協力事業団 (JICA: Japan International Cooperation Agency) の専門家派遣として1993年10月から翌年3月末までの期間アルゼンチン共和国政府機関である原子力委員会研究所 (Comision Nacional de Energia Atomica: CNEA) に出向き、アルゼンチンに対して日本の先進技術である“プラズマ表面処理”の技術協力を行ったものである。なお、この技術協力は、その後1994年12月に日本とアルゼンチン両国間で調印が行なわれミニプロジェクトとして

発展し、1995年3月より3ヵ年の予定で現在実施されている。

2. 実験装置

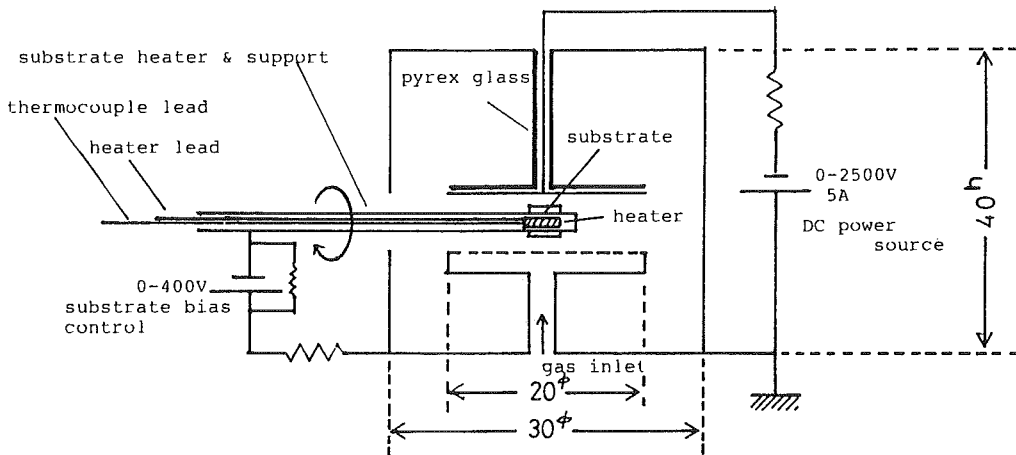
プラズマ CVD 装置全系を図 1 に示す。プラズマリアクターは、直径30cm、高さ40cmの円筒のステンレス製である。このプラズマリアクターは、オイル拡散ポンプとロータリーポンプにより、 5×10^{-5} Torr まで真空引きすることができる。また真空漏れ率は、 1×10^{-4} Torr/min である。ターボ分子ポンプを使わず拡散ポンプを使用したのは、材料ガスに $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ の混合ガスを用いるため、プラズマによりこの混合ガスが分解され、 HCl 等の活性な生成物が発生し、これがターボ分子ポンプの羽根に付着する事を恐れたためである。また、真空排気機器に分解生成物が付着し腐食させることが考えられ

る。実験中は、液体窒素トラップを通し排気ガス中のこれら分解生成物を取除いている。電極は、直径20cmのステンレス製平行平板型で、電極間隔が5cmである。この下部電極（陽極）は、材料ガスをシャワー状に供給するための0.5mmφの穴を多数開けてある⁷⁾。チタンの材料である TiCl_4 は、常温常圧で液体である。従って、 TiCl_4 溜めを $0 \sim 80^\circ\text{C}$ まで温度制御できるウォータバスを使い、この中に H_2 を導入し、 H_2 バブリングにより $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ の混合ガスとしてリアクターに導入した。なお、 TiCl_4 の導入量は、温度による H_2 中の飽和含有量から算出して決定した。図 2 にリアクター内部と電源系を示す。電極間に棒ヒータを設置し、この先に TiN 薄膜を 3 次的に堆積するためのステンレス製基板を取り付けてある。このヒータは、最大 800°C まで加熱することができるものである。プラズ



Schematic Outline of Gas Control System of CVD Plasma Reactor

図 1 DC プラズマ CVD 装置全系



CVD Reactor Schematic Electrical Diagram

図2 リアクター内部と電源系

マを発生させる直流電圧（0～2500V）は，上部電極（陰極）と下部接地電極（陽極）の間に印加している。また，堆積基板を接地に対して負電位にバイアスしている。このバイアス直流電圧は，0～-450Vの間で印加することができる。基板は，上記の様にステンレス製で10×10×20mmの角棒であり，中心部にヒータが挿入できる穴が開けられている。材料ガスは， N_2 と H_2 どちらもガス純度は99.999%で， $TiCl_4$ は，99.9%の純度のものである。ガス圧は，バラトン気圧計で測定し，全圧1.0～1.5Torrとした。放電電流は，200～500mAである。ガス流量設定は，ガスフローメーターにより行い $H_2=400$ sccm一定とし， N_2 と $TiCl_4$ を可変した。堆積された薄膜の膜厚は，膜比重を一定と仮定して膜重量と堆積表面積から算出した⁸⁾。また硬度の測定およびスクラッチ試験は，これらの試験器をCNEAが持っていないため日本で測定した。マイクロヴィッカーズ硬度計（島津製 HMV-2000，(株)アカシ MVK-H200）とスクラッチ試験器（LSRH-REVETEST）で行なった。また，薄膜中の原子組成分析は，XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）装置（島津製 ESCA

750）を使い日本で行なった。プラズマ発光スペクトル測定は，分光器（ $F=1000$ mm）と集光レンズにより基板の近傍からの光だけを分光して行なった。堆積基板および陽極の温度測定は，熱電対により行なった。

3. TiN 膜堆積

常温常圧において液体である $TiCl_4$ を材料ガスとするため，ガス供給系およびリアクター本体を加熱することが要求される。ガス系をリボンヒータにより70～80℃まで加熱し，更にリアクターを H_2 ガスプラズマにより高温とした。これは，堆積実験の前にリアクターに H_2 ガスのみを導入し300mA 直流プラズマを発生させ電極を始めリアクター内壁をプラズマ加熱する。約60分程度で陽極温度が200℃程度となる。また，このプラズマにより加熱が進むとプラズマ状態が変化するために300mAを維持するには電極間電圧を約550から1000V程度まで上昇させなければならない。しかし，温度が約60分で一定になるため，この印加電圧も一定となる。従って，この結果から H_2 プラズマでの堆積実験前処理を60分と決めて毎堆積時に行なった。図3

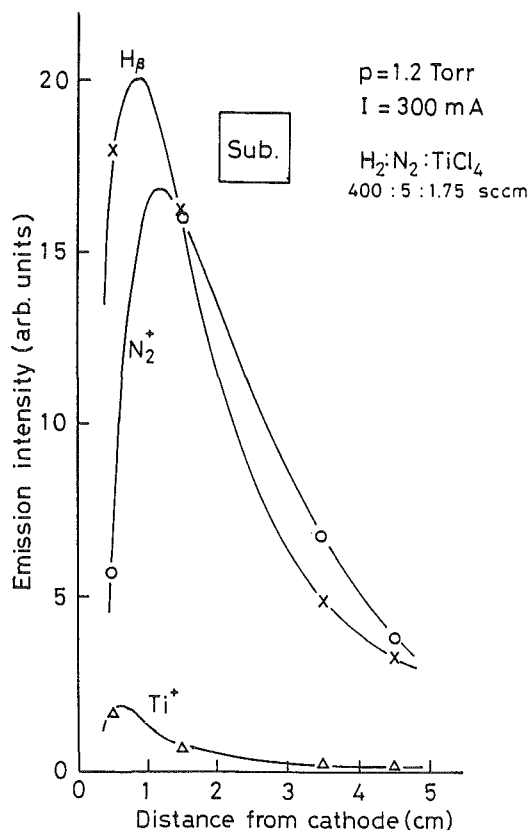


図3 プラズマ発光スペクトル強度の電極間の位置変化

にプラズマ発光分光分析から得られた各スペクトルの強度を、電極間の位置変化として示す。この測定は、分光器の回折格子と光電子増倍管の波長特性により400nm～600nmの狭い範囲で行なわざるおえなかった。従って、予想される N_2 (337nm), $H\alpha$ (656nm) の発光が測定できず、この測定範囲内での主な $H\beta$, N_2^+ , Ti^+ からのスペクトル強度を図示した。この各発光強度は、陰極近傍(負グロー部)で最大値を取り陽極方向へ行くに従い減衰する。ここで使っているプラズマは、気圧約1 Torr で電極間隔が5 cmと短いため陽光柱部分がないものである。従って、プラズマ中の平均電子温度は、陰極前面で大きく、陰極から離れるに従い急激に減少する⁹⁾。堆積基板は、電極間中央部に設置されており、この位置関係もこの図からわかり、各ス

ペクトルの発光強度が最大値の1/2程度の場合に当たっている。この最大発光部は、プラズマ分解が盛んに行なわれている位置と考えられるためこの部分に堆積基板を設置することが堆積率を確保するのに最適と考えられる。しかし、陰極に近い電界を大きく乱し、基板の堆積膜の膜質・膜厚の不均一を生じたため実質上最適位置ではなかった。また、図からも明らかに基板の陽極側、陰極側各面がプラズマ生成物密度の違う部分に当り各面で膜厚が大きく異なることが解った。この改善策として、一定時間間隔で基板を回転させ(図2中矢印参照)、各面の堆積条件を同一にすることを行なった。この結果として、膜質・色調・膜厚ともに均一な薄膜が得られた。なお、現在では、改善を進め基板回転無しで、筆者が開発した50Hz プラズマ CVD 法¹⁰⁾により基板各面の均一堆積が出来ることを明らかにしている。

3. 1 TiN 膜の堆積率

本研究の DC プラズマ CVD 法で堆積した薄膜は、全て550℃の基板加熱で得られたものである。堆積率と $N_2/TiCl_4=k$ との関連については、この比が $k=1\sim 2$ の範囲で良質で金色の膜が得られると報告されている¹¹⁾。この k に対して堆積率がどのように変化するかを実験した結果が図4である。 $TiCl_4$ の流量をパラメータとして各 k について堆積率を示した。図から当然のことながら材料ガス $TiCl_4$ の流量が増すと堆積率が増加し、最大堆積率が $k=4$ で $3\mu m/h$ 以上が得られている。それらの最大値を示す k の値が $TiCl_4$ の流量増加で大きくなる傾向も見られ、Ishii et al¹⁰⁾の結果と同様であった。

$k=1$ の条件で550℃の基板加熱、基板バイアス-300V、 $TiCl_4=8.4sccm$ で、プラズマ電流を変化した時の堆積率を図5に示す。電流に対して堆積率が上昇しており、500mAを越えると飽和していく傾向が見られる。これは、電流を増加していくとプラズマ電流密度を増さずプラズ

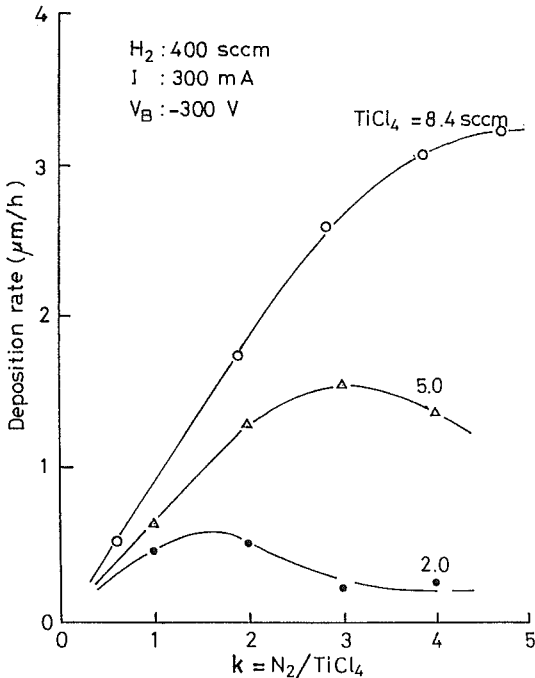
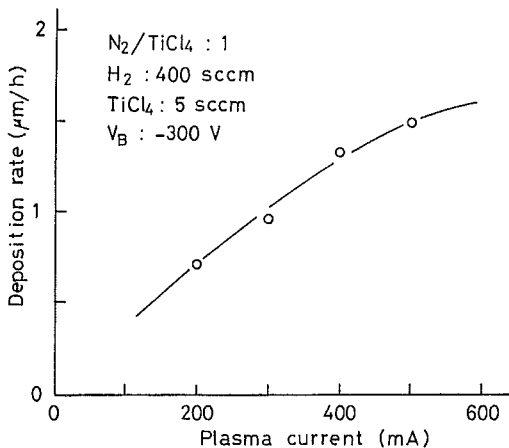
図4 $TiCl_4$ の流量 ($k = N_2/TiCl_4$) と堆積率

図5 プラズマ電流と堆積率

マ領域が電極間外部まで広がり、電極間にある基板への堆積に寄与しなくなるためと考えられる。この特性は正規グロー放電に特有のものであると考える。400mAを越えると印加電圧も増し装置の電気絶縁上に問題が生じたので、本実験装置においては、300mAが妥当なものと考え

られた。

また、更に基板バイアス電圧に対する堆積率は、ほぼ一定であった(図6)。これは、膜厚測定が堆積膜重量測定から算出されたためと思われる。正しくは、バイアスが増加することで基板へのイオン衝突が増加し、硬度が上昇(後述図8)、膜の密度が増えているものと考えられる。従って、これらから単位時間当たりの膜厚(堆積率)が、バイアス電圧により一定値を取らないと思われる。

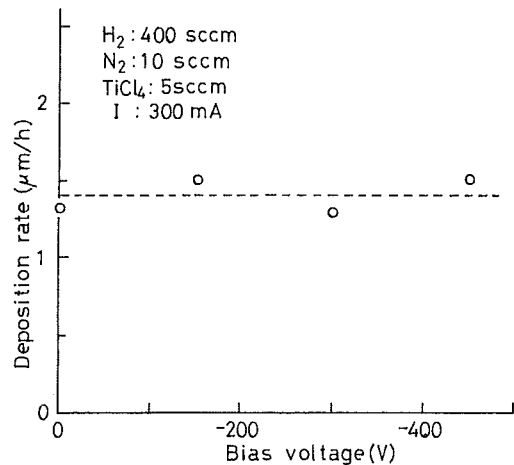


図6 基板バイアス電圧と堆積率

3. 2 TiN 膜の硬度と膜付着強度

堆積されたTiN膜の硬さをマイクロヴィッカース硬度計により荷重2~5 gfで測定した。その結果を図7, 8に示す。 $TiCl_4$ を5 sccmとして N_2 の流量を5~20 sccm ($k = 1 \sim 4$)まで変化した結果が図7である。この特性も最大値を持つもので $k = 3$ でヴィッカース硬度約2000 Hv (ダイヤモンドのヴィッカース硬度は約10000 Hv)を示している。この最大値を持つ傾向は、Limer el al⁶⁾と非常に良く似たものである。また、この硬度は、TiNの熱CVD法、PVD法で得られたものとはほぼ一致している。図4と対比してみるとピーク値を与える k の値が一致している。また、基板バイアスに対するヴィッカー

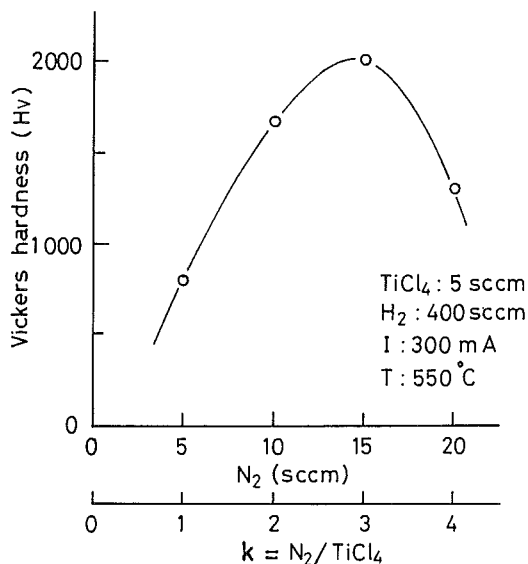
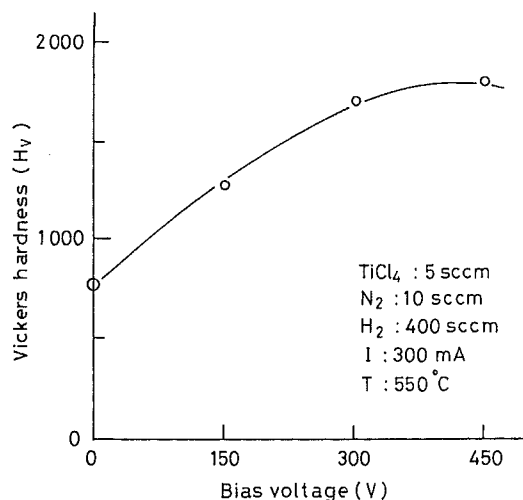
図7 N_2 の流量とヴィッカース硬度計

図8 基板バイアス電圧とヴィッカース硬度計

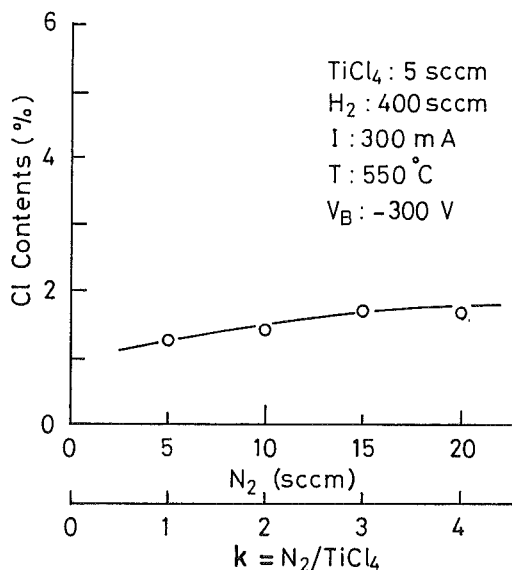
ス硬度は、バイアスなしで750Hvと低く、-450 Vで約2000Hvと増し、その後飽和の傾向を見せている。この特性は、前述の図6の説明を明らかに裏付けている。従って、基板温度550°C、プラズマ電流300mAの条件では基板バイアスによる堆積が必要であることが判った。

膜の基板上での付着強度を測定するのに、スクラッチ試験やセバスチャン試験などが行なわ

れる。本実験では、スクラッチ試験により膜付着強度を評価した。これは、ダイヤモンド針に荷重をかけ膜表面を移動させる方法で、ある荷重で膜が破壊し剥がれる。この時の荷重(N: Newton)を持って膜の基板における付着強度とするものである。得られた結果は、 N_2 流量、バイアス電圧による付着強度の傾向は見られなかった。絶対値としては、図示していないが4~5 Nの間であり、報告されているプラズマCVD法による値の1/2程度と低い値であった。これは、基板表面前処理方法に問題があったのではないかと考えられる。

3. 3 堆積 TiN 膜中の塩素 (Cl) 含有率

$TiCl_4$ を材料としているため堆積されたTiN膜中にClが原子またその化合物として取込まれると考えられる。これは、堆積膜を劣化させる原因になる。従って、これを如何に少なくするかが重要な問題で、堆積膜中のCl含有率を知る必要がある。図9は、 N_2 の流量に対する膜中のCl含有率である。この含有率は、XPSにより堆積膜中の原子組成分析をして得られたもので、

図9 N_2 の流量に対する膜中のCl含有率

Cl, Ti, N, O, C 元素が検出されている。ここで Cl 含有率とは、 $\text{Cl}/(\text{Ti}+\text{N}+\text{O}+\text{C})$ から得たものである。図から大きな変化は見られないが、 N_2 の流量（流量比 k ）が増すとわずかに上昇する傾向があると言える。絶対値としては、2 % 以下と低含有率であった。

基板温度 550°C 一定で、基板バイアスを変化させた場合の Cl 含有率は、図10に見る事が出来る。バイアス電圧 (V_B) を高くする事で Cl の引抜き効果が大きくなり Cl の量を大きく減少させる事が出来るようである。ここで基板バイアスの効果を考えてみる。プラズマ中で分解生成した各種ラジカルが基板に到達し、膜状に付着する。これが表面において基板加熱によりガス化しやすいものは基板から脱離し (Cl 化合物などを含む) またマイグレーションにより最適結合へ再配列が行なわれるものと思われる。しかし、この温度では理想的な結合が行なわれることはなく、取残された Cl が存在する。これを、更に負バイアス印加することにより、正イオンを引き込み、その持っているエネルギーで膜面を刺激し膜温度を上昇させ、また H^+ などの打ち込みにより HCl などとして Cl を引抜き外部

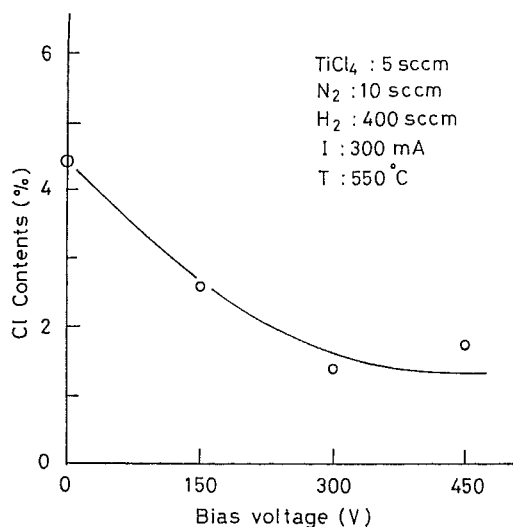


図10 基板バイアス電圧に対する膜中の Cl 含有率

排気する効果も大きくなるものと考えられる¹³⁾。従って、この図からも TiCl_4 を材料とする TiN 堆積には、基板バイアスが非常に重要であることが示唆される。

4. おわりに

本研究では、 $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガスを材料として DC プラズマ CVD 法により硬質 TiN 膜を 550°C 基板加熱条件で堆積した。ここで堆積基板の 3 次元均一堆積を行なうために、基板を回転させながら各基板面を同一条件になるように堆積した。得られた膜は、金色で基板全面で均一な膜厚膜質を得た。それらの膜の実験条件による評価結果は、次のようであった。

- 1) $k (= \text{N}_2/\text{TiCl}_4)$ に対する堆積率は増加し、更に TiCl_4 の流量が増すと増加する。最大堆積率は、 $k = 4$ で $3 \mu\text{m}/\text{h}$ 以上が得られた。
- 2) プラズマ電流に対して堆積率が上昇し、 500mA を越えると飽和していく傾向が見られた。本実験装置においては、 300mA が妥当なものと考えられた。
- 3) 基板バイアス電圧 (V_B) に対する堆積率は、一定であった。これは、膜厚を膜重量から算出したために得られた結果で、正しくはバイアスが増加すると基板へのイオン衝突が増加し膜密度と硬度が上がり、堆積率がわずかに減少していくものと考えられた。
- 4) TiN 膜の硬度は、荷重 $2 \sim 5\text{gf}$ 条件で $k = 3$ の時ヴィッカース硬度約 2000Hv が得られた。この硬度は、TiN の熱 CVD 法、PVD 法で得られたものとほぼ一致している。
- 5) V_B に対するヴィッカース硬度は、上昇し飽和する傾向が得られた。
- 6) 膜中の Cl 含有率は、 N_2 の流量 (k) が増すとわずかに上昇する傾向があり、2 % 以下の低含有率であった。
- 7) Cl 含有率は、 V_B を高くする事で Cl の量を大きく減少させる事が出来た。

以上の結果から DC プラズマ CVD 法で TiN

膜を生成するための条件が得られ、良質、3 次元均一膜を得るためには、基板バイアス印加と基板回転が重要なポイントであると考えられた。

最後に、この研究は、筆者が国際協力事業団 (JICA) の専門家派遣として 1993 年 10 月から翌年 3 月末までの 6 ヶ月間アルゼンチン共和国政府機関である原子力委員会研究所 (CNEA) に出向き行なったものであり、上記のような良好な成果を得たことから技術指導・技術移転の目的は達成できたものと考えている。

なお、本研究の実験を補助していただきました CNEA の技術スタッフである、Mr. H. Tantignone と Mr. M. Wischnevsky に対して感謝いたします。また、堆積された膜質評価を行なうに当りご協力いただきました(株)日新電気の大谷聡氏にお礼を述べます。更に、貴重なご討論、ご助言をいただきました工学部電子情報工学専攻 田頭博昭教授に心から感謝いたすと共に、筆者の長期出張に際して、ご理解を頂き快く許可頂きました本大学医療技術短期大学部 前部長 斎藤玲教授、学科主任 山口成厚教授、更に事務手続において種々のご助言をいただきました事務長 森専次郎氏に厚くお礼申し上げます。

〈参 考 文 献〉

- 1) 日本機会学会編, 生体材料学, オーム社, 85-97 (1993)
- 2) H. Hahn and W. Palich, Preliminary Evaluation of Porous Metal Surfaced Titanium for Orthopedic Implants, J. Biomed. Mater. Res., Vol. 4, 571-577 (1970)
- 3) 筏 義人, 日本規格協会, 79-102, (1993)
- 4) 河田一喜, 量産型プラズマ CVD 装置による金型の表面処理と適用効果, 日刊工業新聞社, 86-94 (1992)
- 5) T. Akahori, A. Tanihara and M. Tano, Preparation of TiN Films by Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition, J. J. Appl. Physics, 30, 3558-3561 (1991)
- 6) J. Laimer and H. Stori, Plasma-assisted chemical vapor deposition of titanium nitride in a capacitively coupled radio-frequency discharge, J. Vac. Sci. Technol. Vol. A7(5), 2952-2959 (1989)
- 7) J. Laimer and H. Stori, TITANIUM NITRIDE DEPOSITED BY PLASMA-ASSISTED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION, Thin Solid Films, 191, 77-89 (1990)
- 8) J. E. Sundgren, B. O. Johansson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, MECHANISMS OF REACTIVE SPUTTERING OF TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM CARBIDE, II: MORPHOLOGY AND STRUCTURE, Thin Solid Films, 105, 367-384 (1983)
- 9) Y. Matsuoka, M. Shimozuma and H. Tagashira, MEASUREMENT OF THE SELECTRON ENERGY DISTRIBUTION FUNCTION IN DC N₂ PLASMA USING THE SINGLE PROBE METHOD, Proc. 12th Symp. on Plasma Processing, 12, 107-110 (1995)
- 10) M. Shimozuma, K. Kitamori, H. Ohno, H. Hasegawa and H. Tagashira, Room Temperature Deposition of Silicon Nitride Film Using Very Low Frequency (50Hz) Plasma CVD, J. Electronic Materials, 14, 573-586 (1985)
- 11) Y. Ishii, T. Shibata, Y. Yoshino, H. Ichimura and K. Kobayashi, Active Plasma Species in TiN Film Formation Process by Plasma CVD Method, J. Ceramic Society of Japan, 100, 1184-1191 (1992)
- 12) Y. Ishii, H. Ohtsu, T. Adachi, H. Ichimura and K. Kobayashi, TiN film formation by plasma chemical vapor deposition and its plasma diagnostics, Surface and Coatings Technology, Vol. 49 (1991)
- 13) M. Shimozuma, G. Tochitani, H. Ohno and H. Tagashira, Hydrogenated amorphous

carbon film deposited by low-frequency
plasma chemical vapor deposition at room
temperature, J. Appl. Phys., 66, 447-449
(1989)