

# 修士論文

硬 X 線光電子分光法による  
不純物添加 ZnO 薄膜のドーパント評価  
Characterization of impurity-doped ZnO thin films  
by hard X-ray photoelectron spectroscopy

---

## 報告者

学籍番号: 1235121

氏名: 武田 樹

---

## 指導教員

牧野 久雄 教授

---

令和 3 年 2 月 12 日

高知工科大学 電子・光システム工学コース

# 目次

第一章 序論.....	1
1.1 日本のエネルギー問題.....	1
1.2 太陽電池の透明電極.....	1
1.3 透明導電膜としての酸化亜鉛.....	1
1.4 硬 X 光電子分光法の利点.....	2
1.5 目的.....	2
第二章 実験方法.....	3
2.1 サンプルカットと評価位置.....	3
2.2 実験装置.....	3
2.2.1 RPD 成膜装置.....	3
2.2.2 DC/RF マグネトロンスパッタ装置.....	4
2.2.3 アニール炉.....	4
2.2.4 Hall 効果測定装置.....	5
2.2.5 硬 X 線光電子分光装置.....	5
2.2.6 二次イオン質量分析法.....	7
第三章 実験結果・考察.....	8
3.1 HAXPES と XPS の比較.....	8
3.2 スペクトルのバックグラウンドとエネルギー軸のシフト.....	8
3.3 ドーパント内殻スペクトルの濃度依存性.....	11
3.4 熱処理温度依存性.....	13
3.4.1 AZO と GZO の比較.....	13
3.4.2 熱処理雰囲気の影響.....	16
3.4.3 活性なドーパントとキャリア密度の相関.....	18
3.4.4 不活性なドーパントの考察.....	19
3.4.5 移動度と粒界の関係.....	19
3.5 GZO 上に成膜した Al 薄膜の効果.....	21
3.5.1 GZO 上の Al 薄膜の評価.....	22
3.5.2 Al/GZO の評価.....	24
3.5.3 熱処理雰囲気による違い.....	27
第四章 結論.....	29
参考文献.....	30

# 第一章 序論

## 1.1 日本のエネルギー問題

現在、日本ではエネルギー自給率は、東日本大震災前は 20%前後だったが、震災以降、原子力発電所の稼働停止の影響により一時は 6%程度まで減少し、現在では 10%程度となっている。主要国いずれの国も 4-5 割以上のあり、日本のエネルギー自給率の低さは社会問題となっている[1]。日本のエネルギー問題の解決策として、再生可能エネルギーの普及が求められている。

再生可能エネルギーは化石燃料以外の自然に存在し永続的に利用できるエネルギー源である。再生可能エネルギーの一つであり、太陽光をエネルギー源とする太陽光発電は、設置場所に制限はほぼなく家の屋根や壁にも設置できるため、非常に導入しやすいシステムと言える。近年では、再生可能エネルギーで発電された電力を電気事業者が買い取る固定価格買い取り制度が導入され、非住宅事業における太陽光発電の導入が進んでいる[1]。また、太陽光発電は個人でも導入可能だが、導入コストが高く、太陽電池の材料のコスト低減のための技術開発が望まれる。

## 1.2 太陽電池の透明電極

現在主流の太陽電池はシリコン系太陽電池だが、製造コストの低さ、フレキシブル化などから色素増感太陽電池やペロブスカイト太陽電池が次世代の太陽電池として期待されており、技術開発が進められている。現在、ペロブスカイト太陽電池は透明電極として酸化インジウムスズ (ITO)、フッ素添加酸化スズ (FTO) が用いられている。しかし、ITO と FTO にはそれぞれ耐熱性や電気特性に課題がある。この課題の解決策として ITO と FTO を組み合わせることで ITO 並みの電気特性と FTO 並みの耐熱性を併せ持った材料が開発されている[2]。しかし、ITO の主原料であるインジウムは希少金属であるため供給懸念がある。太陽電池のコスト削減が望まれている今、これらに替わる新材料の開発が必要である。そこで、人体に害がなく比較的安価な ZnO が新材料の候補として挙げられる。

## 1.3 透明導電膜としての酸化亜鉛

透明導電膜は、金属のような高い導電性と可視光領域における高い透過率を併せ持つ材料である。1.2 章で挙げた太陽電池やタッチパネルのディスプレイ、ガスセンサー、LED の透明電極として用いられる[3][4][5][6][7]。透明導電膜は今後も静電容量式のフレキシブルタッチパネルなど次世代の電子・光デバイスへの応用が期待されている。近年では、透明導電膜に関する研究も増えており、ディップコーティング[8]、スピンコーティング[9]、化学気相成長[10]、スプレー熱分解[11]、原子層堆積[12]、スパッタリング[13][14][15]など、高い透明性と導電性を持たせるために様々な加工方法が検討されている。近年の液晶ディスプレイの高精細化・大型化・大容量化に伴い、従来のものよりも高い導電性を示す透明導電膜が求められている[16]。

酸化亜鉛(ZnO)は、ウルツ鉱型の結晶構造を持ち、一方の原子が作る四面体の中心に他方の原子一個が位置する[16]。通常、ZnO 透明導電膜では Al, Ga, B, In などの III 族の金属がドーピングされる[17][18][19][20]。これらの金属をドーピングすることで、キャリア密度が上昇し、 $10^{-4}$  Ωcm 前半の抵抗が得られ[22][23][24]、ITO の電気特性に匹敵する[25][26][27]。この高い電気・光学特性から酸化亜鉛の透明電極への応用が期待されている[19][28][29]。AZO と GZO では電気特性に違いが見

られ、同じドーピング濃度で比較すると、キャリア密度は、GZOのほうが高い傾向にある一方で、ホール移動度はAZOのほうが高い傾向にある。膜に熱処理を行ったときの電気特性の温度依存性にも違いが現れる。AZOは400°C以上の熱処理で移動度が減少するが、GZOは500°Cでもほぼ減少しない。さらに、AZOは500°Cの熱処理でキャリア密度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台まで減少するが、GZOは $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 台の減少に留まる。ペロブスカイト太陽電池や色素増感太陽電池のように作製過程で高温の熱処理を必要とするデバイスもあり[30]、これらへの応用のため、AZO,GZOは高い耐熱性が要求される。AZO,GZOの電気特性劣化の原因として、亜鉛空孔や格子間酸素によるアクセプタ型の欠陥生成が報告されている[31][32]。ドーパントであるAlがGaの状態の変化が要因であることも考えられるが、現時点でこれを系統的に検討した報告はない。

#### 1.4 硬X光電子分光法の利点

硬X線光電子分光法(Hard X-ray photoelectron spectroscopy: HAXPES)は、放射光施設で開発され利用されてきたが[33]、近年では、実験室用の装置も普及しつつある。一般的にXPSで用いられるX線源は、エネルギーが約1.5 keVのAl K $\alpha$ 線が用いられている。本研究で用いる実験室HAXPES装置は、エネルギーが約5.6 keVのCr K $\alpha$ 線を用いているため、HAXPESで観測する光電子の運動エネルギーはXPSと比べて大きくなる。光電子の運動エネルギーが大きいことの利点は、情報深さが深くなることにある。IMFPは、試料内で励起された光電子の脱出深さを考える場合、非弾性平均自由行程(Inelastic mean free path : IMFP)が用いられる。材料中の光電子のIMFPは田沼氏らによって報告された一般式で計算できる[34]。検出深さをIMFPの3倍として見積もると、XPSの検出深さが数nmであるのに対し、HAXPESの検出深さは十数nmとなる。つまり、HAXPESはバルク敏感ということになり、試料表面の吸着物の影響を受けにくくなる。もう一つの利点は結合エネルギーの大きい1s準位を利用できることにある。結合エネルギー1.5 keV以下の領域にはピークが密集しており、オージェピークなどの他のピークと重畳してしまう。さらに、s軌道以外はピークが分裂しており、解析が困難になる場合がある[35]。

#### 1.5 目的

本研究では、AZOとGZOの電気特性の違いに着目し、HAXPESで測定したドーパントの内殻スペクトルを比較することで、加熱による電気特性劣化のメカニズムを明らかにするとともに、得られた知見からZnO透明導電膜の耐熱性を改善することを目的とする。

## 第二章 実験方法

ガラス基板に RPD 法で Ga 添加 ZnO(Ga Doped ZnO: GZO)膜をバッファ層として約 10 nm 成膜し c 軸配向性を向上させ[36]、その上に DC マグネトロンスパッタ法で AZO,GZO を約 490 nm 成膜した。膜の構造を図 2.1 に示す。また、本研究では AZO を 0.5 , 1, 2, 4 wt%、GZO を 1, 2, 4, 5.7 wt%とドーピング濃度が異なる 4 種類ずつを成膜した。ドーパントの濃度と熱処理温度に依存する変化を調べ、比較を行った。



図 2.1 ガラス基板上に成膜した薄膜

### 2.1 サンプルカットと評価位置

スパッタリングで成膜した薄膜を評価するにあたり、100 mm 角のサンプルを 10 mm×10 mm の大きさにカットし、ホール測定及び HAXPES 測定を行った。また、スパッタ法ではガラス基板を回転させた状態で成膜しているため、基板の中心からの距離によって膜の特性が変化する。基本的には、基板中心から離れた位置ほど悪い電気特性を示す。特性の面内分布の影響を小さくするため、中心に近い位置のサンプルを測定に用いた。

### 2.2 実験装置

#### 2.2.1 RPD 成膜装置

本研究で GZO 下地層の成膜は、反応ガスに O<sub>2</sub> ガスを用いた圧力勾配型イオンプレーティング法である反応性プラズマ蒸着法 (Reactive Plasma Deposition :RPD) によって成膜を行った。RPD 法は、アーク放電でターゲットの真上に高密度プラズマを発生させ、材料を蒸発・イオン化させる、高い反応性を持った成膜法である。磁場によってプラズマをターゲットに集中的に照射されることで、効率よく成膜できる。比較的弱い磁場で電子流を制御し、プラズマの形状を制御することが可能である。金属製の基板ホルダーに基板を設置して、チャンバー内にある走行ローラーでキャリアを走行させながら加熱し、成膜を行う。表 2.1 に GZO 下地層の成膜条件を示す。

表 2.1 RPD 成膜の成膜条件

成膜装置	RPD 成膜装置
基板	ガラス基板
基板温度	200 °C
放電電流	150 A

導入ガス	O <sub>2</sub> : 10 sccm
ターゲット	ZnO 焼結体(Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 濃度 : 3.6 mol%)
膜厚	約 10 nm

### 2.2.2 DC/RF マグネトロンスパッタ装置

本研究では、AZO, GZO, Al 膜の成膜にマグネトロンスパッタ装置 ( ULVAS、CS-L) を用いた。スパッタ法は、透明導電膜の成膜において、現在主流の成膜手法である。スパッタリングは、真空中 (10<sup>-5</sup> Pa 程度 ) に保ったチャンバー内にあらかじめ設定しておいた流量の Ar ガスを導入し、成膜材料 (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で構成されるターゲットに 1~2 kV の直流高電圧を印加しグロー放電を発生させる。これにより Ar ガス原子を電離させ、Ar イオンでターゲットの表面を叩くことでターゲット物質をはじき飛ばしてガラス基板上に成膜させる方法である。ターゲットの下に磁石を配置し磁場を発生させることで、効率よくターゲットに Ar イオンを集める。また、均等に成膜を行い、特性の面内分布を小さくするため、ガラス基板を回転させながら成膜を行った。表 2.2 に AZO, GZO, Al 薄膜の成膜条件を示す。

表 2.2 マグネトロンスパッタ成膜の成膜条件

成膜装置	DC マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC, CS-L)	
基板	ガラス基板	
基板温度	200 °C	
導入ガス	Ar : 35 sccm ~ 36 sccm	
成膜圧力	1 Pa	
基板回転速度	10 rpm	
ターゲット	ZnO 焼結体	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 濃度 : 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%) (Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 濃度 : 1wt%, 2wt%, 4wt%, 5.7wt%)

### 2.2.3 アニール炉

本研究で熱処理をするため、アニール炉(GFC650)を使用した。このアニール炉では、大気中、酸素中、窒素中および真空中で、1000 °Cまでの温度で熱処理を行うことが可能である。本研究では大気中及び窒素中で熱処理を行った。窒素熱処理を行う際は、アニール炉内部を窒素ガスに置換する必要がある。アニール炉内部のガスの置換は以下の手順で行った。

#### アニール炉内ガス置換の手順

- ① サンプルをアニール炉内に設置したら両端のハッチを閉める。
- ② ポンプで内部の空気を吸いだし真空状態にする。
- ③ 真空状態まで気圧が下がったらポンプを停止させ、大気圧に達するまでアニール炉内部に窒素ガスを充満させる。
- ④ ②~③の手順を三回繰り返し、アニール炉内を窒素ガスで十分に置換したら熱処理を開始する 15 分で目標温度まで到達させ、1 時間熱処理を行った後、室温まで自然冷却させ、アニール炉

から取り出した。

#### 2.2.4 Hall 効果測定装置

電気特性評価に Hall 効果測定装置 (Nanometrics,HL5500PC)を使用した。ホール測定は、試料に対して垂直に磁場をかけ、電流を流すと、磁場と電流に対し垂直な方向に起電力が生じる。この起電力はホール電圧と呼び、磁場や電流に比例する。比例係数は材料に固有の値である係数を測定することで試料中に存在するキャリアの密度、移動度などの電気的な特性を調べることができる。4つの端子を膜の四隅に接触させ、膜面に対し垂直に磁界を加えることでホール測定を行う。また、電気特性を任意の形状の試料を測定できる van der pauw 法を用いた。図 2.2 にホール効果測定のイメージ図を示す。なお、Hall 効果測定は測定位置によって生じる電圧のばらつきを考慮して、一回測定するごとに試料を 90° 回転させ、4回測定して得られた値の平均値を結果として利用した。

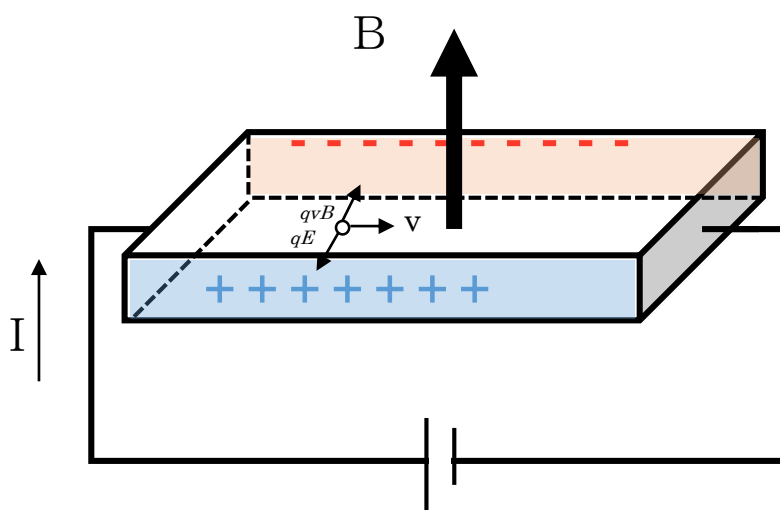


図 2.2 ホール効果測定イメージ

#### 2.2.5 硬 X 線光電子分光装置

本研究では、ドーパントの化学状態の評価方法として、実験室硬X線光電子分光装置を用いた。X線源として、単色化Cr K $\alpha$ 収束X線源と単色化Al K $\alpha$ 収束X線源 (アルバック・ファイ社)、アナライザはEW4000電子アナライザ (シエンタオミクロン社)を用いた。光電子分光は、試料に光を当てた時に励起された電子が飛び出す光電効果を用いて、光によって励起されて試料から飛び出した光電子の運動エネルギーの測定を行うものである。光電子の運動エネルギー $E_{\text{Kinetic}}$ を測定することで、束縛エネルギー $E_{\text{Binding}}$ は、 $E_{\text{Binding}} = hv - E_{\text{Kinetic}} - \phi$ となる。 $hv$ は試料に照射する光のエネルギー、 $\phi$ は仕事関数である。 $E_{\text{Binding}}$ を求めることで試料の表面の原子の化学結合状態を分析することができる。この装置では、Cr K $\alpha$ 線とAl K $\alpha$ 線の2種類の線源が装備され、目的に応じて使い分けることが可能である。硬X線光電子分光(HAXPES)は、試料に照射する光として波長が短くエネルギーが大きい硬X線を用いている。通常のX線光電子分光(Al K $\alpha$ 線)よりもエネルギーが強いため、バルク敏感であり表面の吸着物の影響を受けにくいというメリットがある。これによりAZO, GZOのZn、O、ド

ドーパント原子を励起し、電子を放出させ、放出された光電子の運動エネルギーを測定する。HAXPES測定では約5.4 keVのエネルギーを持つCr K $\alpha$ 線を用いて、Zn 2p、O 1s、および価電子帯スペクトルを測定した。AZOはAl 1s、GZOはGa 2pを測定した。サンプルの表面状態や測定位置によって検出される光電子の強度がわずかに影響を受けるため、HAXPES測定で得られたそれぞれの内殻スペクトルは、価電子帯スペクトルの面積強度で規格化した。また、試料のキャリア密度によってフェルミ準位が変化することから、フェルミ準位を基準とした結合エネルギーも試料によって変化してしまう。そこで、価電子帯の頂上を結合エネルギーの基準とし、価電子帯頂上のエネルギーを合わせるようにすべての試料の内殻スペクトルをシフトさせた。価電子帯スペクトルの頂上部を直線で近似し、エネルギー軸との交点を結合エネルギーを0 eVとした。AZOとGZOのドーパントスペクトルの比較では、光イオン化断面積の違いを考慮し、それぞれの濃度で規格化した。また、本研究では帯電中和した測定も行った。図2.3にサンプルの中和のイメージ図を示す。低エネルギーの電子とArイオンを同時に照射する中和方法を用いた。接地は、導電性のあるカーボンテープで試料表面と基板ホルダーに導通させた。表2.3に本研究のHAXPESの測定条件・中和条件を示す。

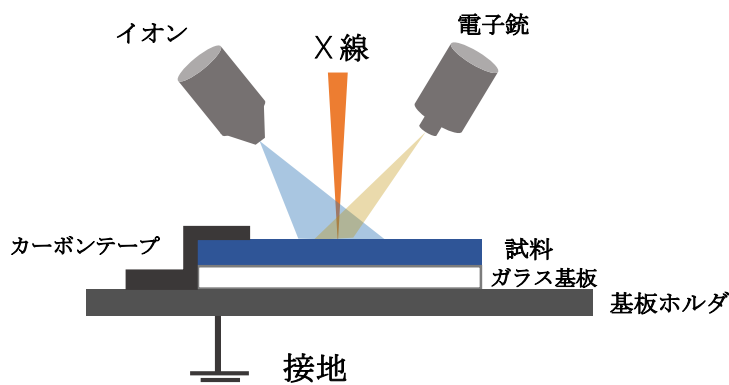


図 2.3 中和・接地のイメージ

表 2.3 HAXPES 測定条件

X 線源	単色化 Cr K $\alpha$ 収束 X 線源 (ULVAC-PHI) 単色化 Al K $\alpha$ 収束 X 線源 (ULVAC-PHI)
ビーム電圧	20 kV, 45 W (Cr K $\alpha$ ), 15 kV, 25 W (Al K $\alpha$ )
励起エネルギー	5414.9 eV (Cr K $\alpha$ ), 1486.6 eV (Al K $\alpha$ )
X 線スポットサイズ	100 $\mu$ m
アナライザ	EW4000 (シエンタ オミクロン)
パスエネルギー	200 eV
スリット幅	300 $\mu$ m
Take off angle	85 degree
中和	デュアルビーム帯電中和(ULVAC-PHI)
電子銃電流	20 $\mu$ A



イオン銃電流	7 mA
イオン銃電圧	0.11 kV

### 2.2.6 二次イオン質量分析法

二次イオン質量分析法（SIMS）は、真空中に設置された試料の表面に一次イオンを照射し、はじき出された二次イオンの質量を分析することで、試料に含まれる元素の濃度を分析することができる。スパッタリングにより表面を削りながら測定するので、試料の深さ方向の濃度分布の分析が可能である。本研究では、AZO(2 wt%), GZO(4 wt%)について、as-depo 膜と 500°Cで熱処理をした試料に含まれるドーパントの濃度分布を調べた。

## 第三章 実験結果・考察

### 3.1 HAXPES と XPS の比較

序論で述べた通り、HAXPES には結合エネルギーの大きい 1s 準位を選択できるというメリットがある。実際に AZO(2 wt%) を Al K $\alpha$  線で測定した Al 2p スペクトル、Cr K $\alpha$  線測定した Al 2p スペクトル、Al 1s スペクトルを図 3.1.示す。

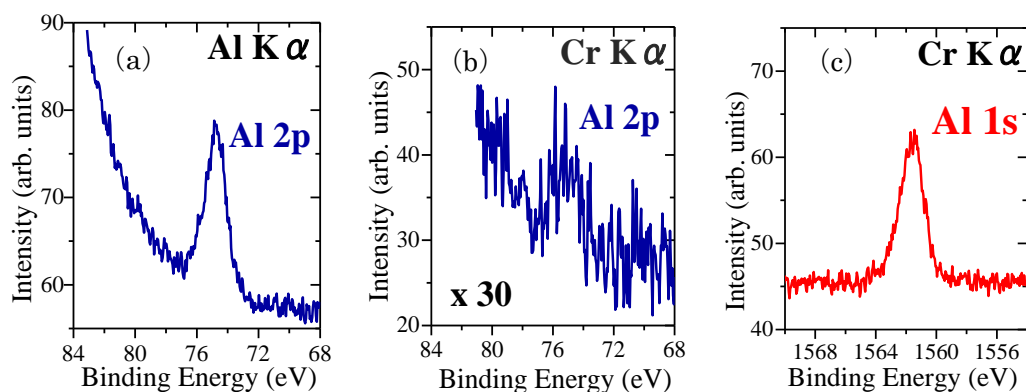


図 3.1 Al K $\alpha$  線と Cr K $\alpha$  線のスペクトルの違い

(a) Al K $\alpha$  線、Al 2p (b) Cr K $\alpha$  線、Al 2p (c) Cr K $\alpha$  線、Al 1s

図 3.1 に示すスペクトルは、スイープ回数 10 回 (約 20 分) で積算した結果である。Al の測定を行う場合、一般的には Al K $\alpha$  線等を用いて Al 2p スペクトルの測定し解析を行うが、今回のように低濃度のドーパントを評価する場合には、Al 2p スペクトルは高結合エネルギー側に向かって大きくなるようなバックグラウンドがあり、詳細な比較が困難になる。一方で、Al 1s はフラットなバックグラウンドであるため、比較や解析が容易である。また、Cr K $\alpha$  線で測定した Al 2p は S/N 比が低いため、測定には多くの時間を要する。この中では Cr K $\alpha$  線で測定した Al 1s が解析に適している。

### 3.2 スペクトルのバックグラウンドとエネルギー軸のシフト

光電子スペクトルでは、励起された電子が結晶内の原子で散乱しエネルギーを失うために、バックグラウンドが生じる。本研究では、Valence、O 1s、Zn 2p のバックグラウンドを除去するため Shirley 法を用いた。また、Al 1s と Ga 2p は、直線でバックグラウンドを近似した。

キャリア密度が高い試料のスペクトルは全体的に高結合エネルギー側へシフトした。これは、フェルミ準位が試料のキャリア密度によって変化するためである。そのため、すべてのスペクトルを価電子帯の頂上を基準とし、結合エネルギー  $E_{BE}$  から、価電子帯の頂上のエネルギー  $E_{VBM}$  を引いた値  $BE_{corrected}(E_{BE} - E_{VBM})$  を用いてスペクトルの比較を行った。図 3.2 にシフト前後の Zn 2p、O 1s、Valence スペクトルとキャリア密度によるシフトのイメージ図を示す。

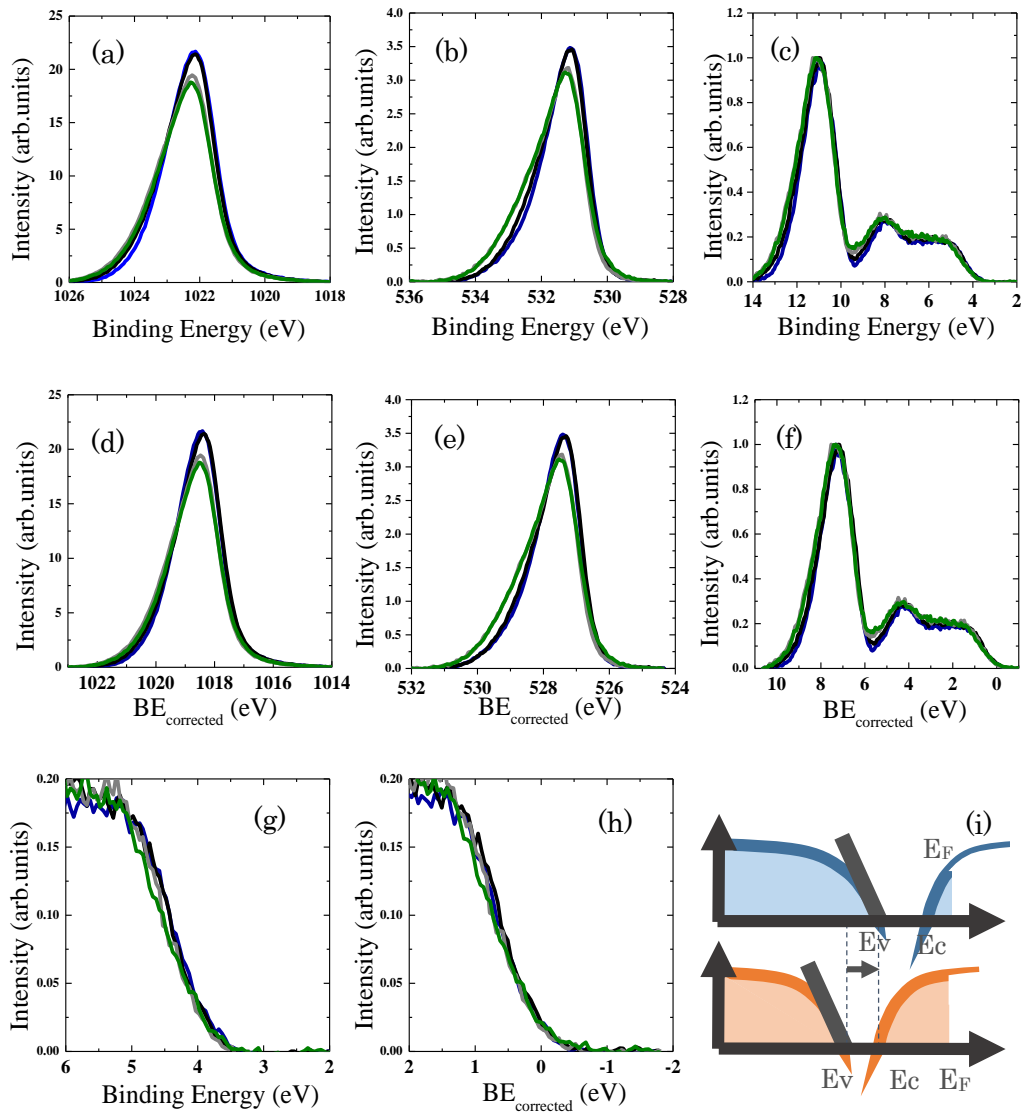


図 3.2 HAXPES スペクトルシフト前後

- (a) Zn 2p シフト前 (b) O 1s シフト前 (c) valence シフト前  
 (d) Zn 2p シフト後 (e) O 1s シフト後 (f) valence シフト後  
 (g) valence 頂上シフト前 (h) valence 頂上シフト後 (i) シフトイメージ図

図 3.2(d)の Zn 2p スペクトルを見ると、ドーパント濃度の増加とともに、1020 eV 付近のテールが増加し、1018 eV 付近のメインピークが減少した。図 3.2(e)の O 1s スペクトルも、熱処理温度の増加に伴い、530 eV 付近のテールが増加し、528 eV 付近のメインピークが減少した。Zn 2p スペクトルと O 1s スペクトルのドーピング濃度依存性はほぼ同じ傾向で変化している。これらの変化は、キャリア密度のドーピング濃度依存性に相関しており、ドーピングによるキャリア密度の増加とともに高結合エネルギー側のテールが増加し、メインピークが減少している。これは、プラズモンの励起によるものと説明されている[38]。プラズモンは、キャリアの集団的振動を量子としてみなしたものである。キャリア密度を  $N$ 、 $\epsilon(\infty)$ を高周波誘電率、有効質量を  $m^*$ 、とすると、そのエネルギーは、

$$\hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{Ne^2}{m^*\epsilon_0\epsilon(\infty)}}$$

と表され[38]、キャリア密度 N によって変化する。プラズモンの励起によってスペクトルが変化したと考えられる。

本研究で測定した HAXPES スペクトルのシフト量を表 3.1、表 3.2、表 3.3 に示す。以降に示すスペクトルは、価電子帯の頂上を結合エネルギーの基準として合わせたものである。

表 3.1 AZO のシフト量

	E <sub>VBM</sub> (eV)			
	air		N <sub>2</sub>	
	0.5 wt%	2 wt%	0.5 wt%	2 wt%
asdepo	3.65 eV	3.82	3.60	3.73
200 °C	3.63	3.71	3.87	3.97
300 °C	3.66	3.74	3.89	3.96
400 °C	3.54	3.56	3.80	3.63
500 °C	3.57	3.52	3.80	3.80

表 3.2 GZO のシフト量

	E <sub>VBM</sub> (eV)			
	1 wt%	2 wt%	4 wt%	5.7wt%
asdepo	3.72	3.77	3.75	3.76
200 °C	3.63	3.76	3.71	3.69
300 °C	3.55	3.85	3.65	3.59
400 °C	3.56	3.61	3.55	3.48
500 °C	3.51	3.51	3.55	3.49

表 3.3 Al/GZO のシフト量

	E <sub>VBM</sub> (eV)			
	1 wt%	2 wt%	4 wt%	5.7wt%
asdepo	3.82	3.87	4.03	3.86
air	3.67	3.78	3.69	3.60
N <sub>2</sub>	3.74	3.78	3.84	3.86

### 3.3 ドーパント内殻スペクトルの濃度依存性

AZO と GZO のそれぞれの HAXPES で測定したドーパントスペクトルを図 3.3、スペクトルの面積強度を図 3.4 に示す。

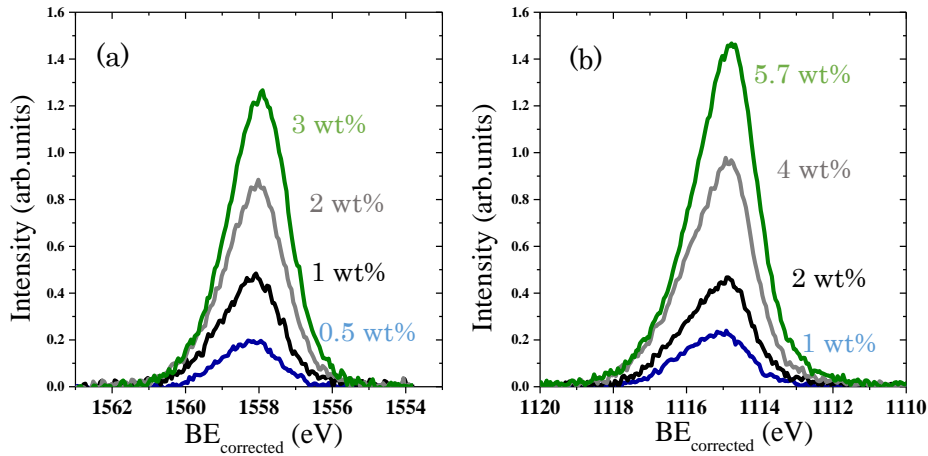


図 3.3 ドーパント内殻スペクトル濃度依存性

(a)Al 1s

(b)Ga 2p

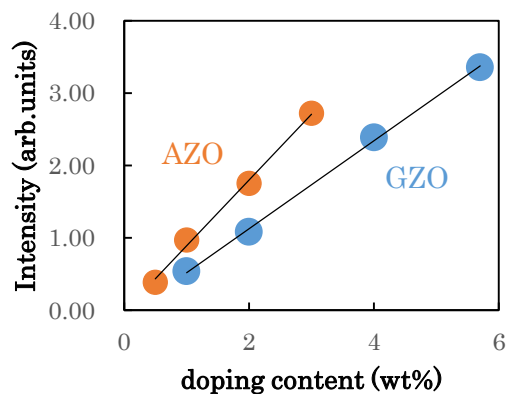


図 3.4 ドーパント内殻スペクトル強度

図 3.3(a)(b)に示した通り、AZO と GZO はドーピング濃度の増加とともに強度も増加し、図 3.4 より、ドーパントスペクトルの強度は、どちらもターゲットの仕込み組成に比例して増加した。AZO と GZO で仕込み組成に対する強度の増加量が異なるが、これは光イオン化断面積の違いによるものである。図 3.3(a)(b)に示すように、ドーパント種によらず、濃度の増加に伴う低結合エネルギー側へのピークシフトが見られた。AZO は結合状態の異なるドーパントの存在を調査した報告もあり[37]、本研究でも同様に結合状態の異なるドーパントの存在を考え、2つのピークにスペクトルのピーク分離を行った。ピーク分離は、ピーク位置、ローレンツ幅、ガウス幅を固定し、ピーク強度のみを変化させてピーク分離を行った。ピーク分離の結果を図 3.5 に示す。

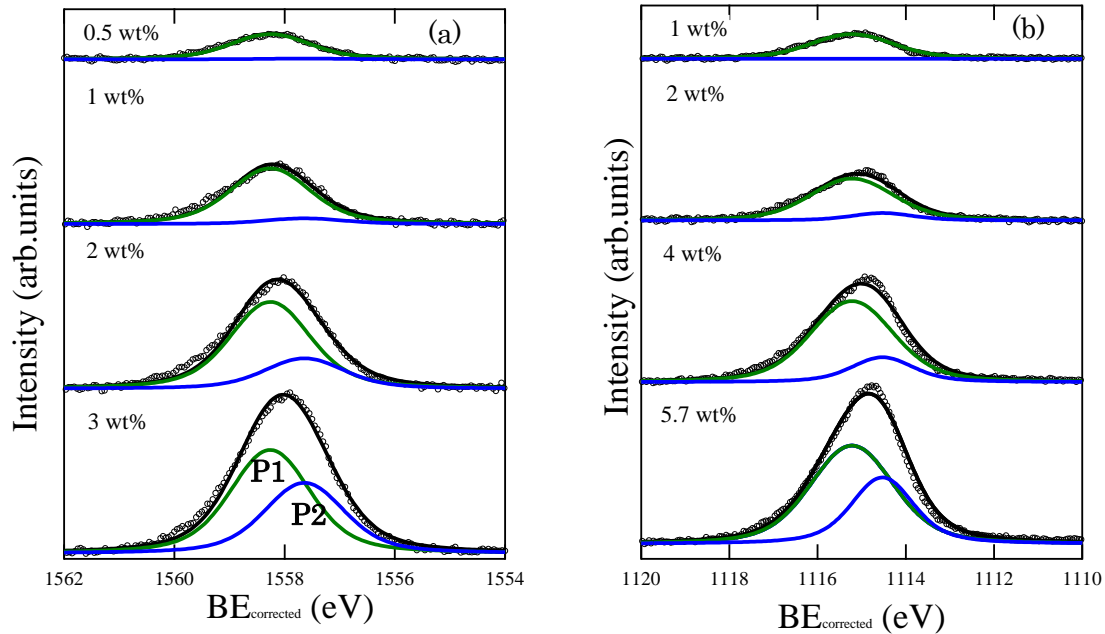


図 3.5 濃度に依存するドーパントスペクトルのピーク分離  
(a) AZO (b) GZO

図 3.5(a)、(b)の高結合エネルギー側のピーク P1 と低結合エネルギー側のピーク P2 に分離した Al 1s と Ga 2p はどちらも濃度の増加に伴うピーク P2 の増加が見られた。

ここで、仕込み組成をドーパントの濃度に変換する。AZO(2 wt%)と GZO(4 wt%)の as-depo 膜を SIMS で測定したところ、それぞれのドーパント濃度は  $1.06 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.17 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  であることが分かった。AZO と GZO の格子定数を ZnO の格子定数  $a=0.325 \text{ nm}$ 、 $c=0.521 \text{ nm}$ 、 $z=3.7 \text{ nm}$  と仮定して、AZO (2 wt%)と GZO (4 wt%)の仕込み組成からドーパント濃度を計算すると、それぞれ  $9.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.09 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  となる。AZO と GZO とともに、計算よりも 7%ほど多くドーピングされていることがわかる。図 3.4 より、HAXPES で測定したドーパント内殻スペクトルの強度が仕込み組成にほぼ比例しているため、サンプル中の原子濃度は仕込み組成に比例していると考え、SIMS で測定したサンプルの測定結果からそれぞれの仕込み組成をドーパントの原子濃度に換算した。また、AZO と GZO のドーパント内殻スペクトル強度をキャリア密度と比較するために、P1 と P2 の強度比から AZO と GZO それぞれの P1 強度を原子密度に換算した。ドーパント濃度に対する P1 強度のプロットを図 3.6、キャリア密度を図 3.7 に示す。

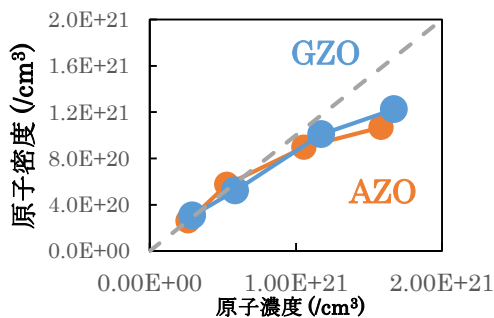


図 3.6 原子密度に換算した P1 強度

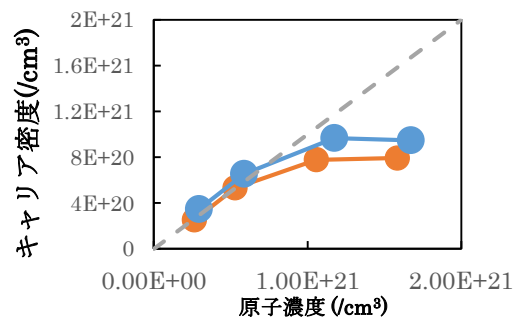


図 3.7 キャリア密度

図 3.6 および図 3.7 の図中に点線で示しているのは、傾きが 1 の比例直線である。図 3.6 に示すように、P1 強度は低濃度ではドーピング濃度にはほぼ比例して増加するが、高濃度になるにつれて P1 強度は飽和した。キャリア密度も同じような振る舞いを示しており、これらは強い相関を示している。このことから、高結合エネルギー側の P1 はキャリアに關与する活性なドーパントであると考え、低結合エネルギー側の P2 はキャリアを出さない不活性なドーパントと考えた。

ここで、活性なドーパントと不活性なドーパントについて考察する。Zn 2p スペクトルの強度と O 1s スペクトルの強度比のドーピング濃度依存性を図 3.8 に示す。

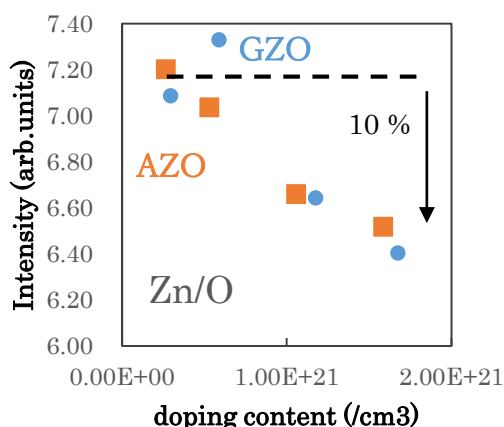


図 3.8 Zn/O 強度比のドーパント濃度依存性

図 3.8 に示すように、どちらのドーパントにおいても、ドーピング濃度の増加に伴い、Zn 2p 強度の減少が見られた。GZO でも AZO と同様の変化を示した。Zn を Al または Ga 原子が置換型固溶することでドーピングされていると考え、高濃度になると Zn の強度が相対的に減少するのは当然であるともいえる。しかし、高濃度ドーピングと低濃度ドーピングで比較すると、Zn/O の強度比はどちらも 10% 近く減少している。ドーパントの仕込み組成から見積もると、約 2.3% 減少するはずであり、ドーピング濃度の増加に伴い、置換効果以上に Zn が減少していることを示唆している。ドーピングした ZnO では、高濃度のドーピングを行うことで、アクセプタ型の欠陥である  $V_{zn}$  が生成され、自己補償が起きることが知られている[39]。そこで、キャリアを出さない不活性なドーパントについて、アクセプタ型の Zn 欠陥  $V_{zn}$  とドーパントによる複合欠陥であると考えた。発生した  $V_{zn}$  とその近傍のドーパントが複合欠陥となり、キャリアをトラップすることで低結合エネルギー側へシフトしたと考えた。高濃度になると、 $V_{zn}$  が増え不活性なドーパントが増えるため、キャリア密度が飽和したと考えられる。活性なドーパントは  $V_{zn}$  と複合欠陥とならずに、キャリアを出していると考えられる。

### 3.4 熱処理温度依存性

#### 3.4.1 AZO と GZO の比較

次に、HAXPES スペクトルの熱処理温度依存性を議論する。はじめに、Zn2p スペクトル、O 1s スペクトル、Valence スペクトルを図 3.9 に示す。

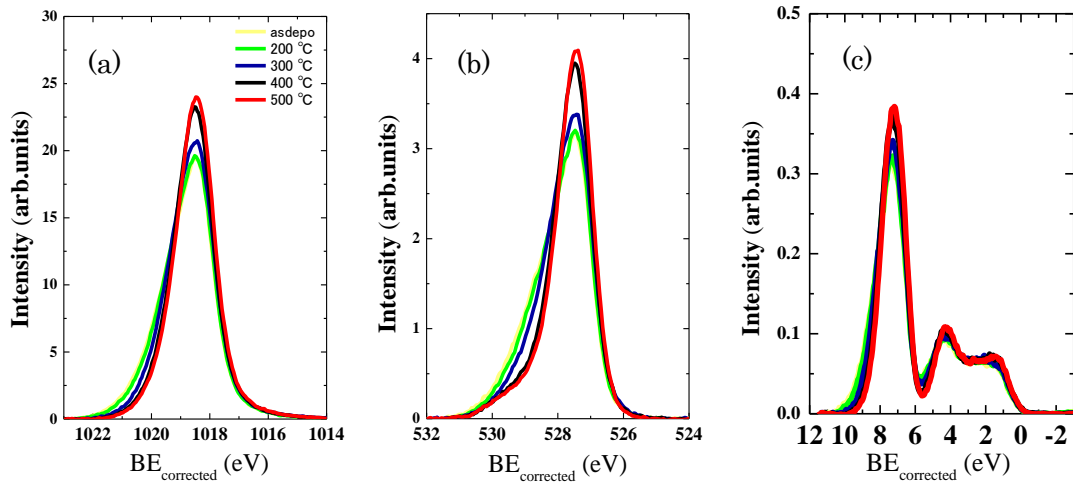


図 3.9 熱処理温度依存性  
(a) Zn2p (b) O1s (c) valence

図 3.9(a),(b),(c)の Zn2p、O1s、Valence は、熱処理温度増大に伴うテールの減少とメインピークの増大が見られた。3.1 章で述べた通り、これはキャリア密度によってプラズモンのエネルギーが変化していることが要因として考えられる。

ドーパント内殻スペクトルの強度とキャリア密度の熱処理温度依存性を図 3.10、図 3.11 に示す。

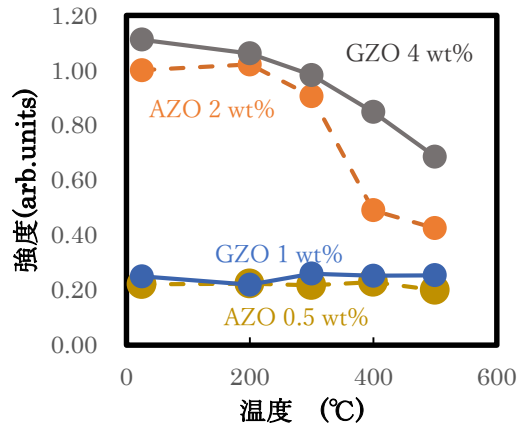


図 3.10 ドーパント強度

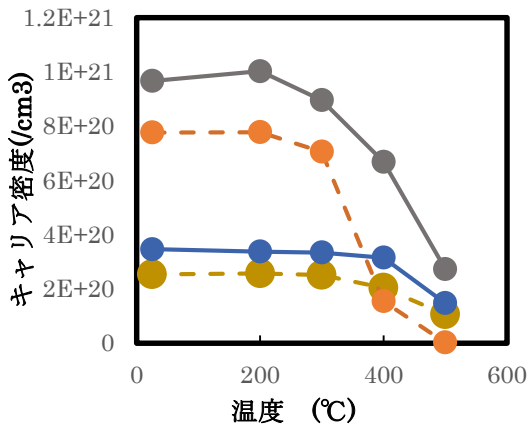


図 3.11 キャリア密度

図 3.10 のドーパント強度の熱処理温度依存性について、低濃度ドーピング (AZO0.5wt%、GZO1wt%) を比較する。AZO と GZO はどちらもほぼ一定の値をとっており、高温の熱処理でも強度の変化は見られなかった。高濃度ドーピング (AZO2wt%、GZO4wt%) では、GZO は 400 °C あたりから緩やかに強度が減少している。しかし、AZO は 400°C以上の熱処理で急激に減少している。一方で図 3.11 のキャリア密度は、低濃度ドーピングは 400°Cあたりから緩やかに減少しており、500 °Cで as-depo 膜の半分ほどまで強度が減少している。キャリア密度の高濃度ドーピングは、GZO は 300°Cあたりから緩やかに減少しており、500°Cで低濃度ドーピングの as-depo 膜のキャリア密度と同じくらいまで減少した。AZO は、400 °C以上の熱処理でキャリア密度は低濃度ド



ドーピングを下回るほど減少し、500 °Cでは  $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  あたりまで減少した。高濃度ドーピングでは、ドーパントの減少がキャリア密度の減少の要因の一つとなっていることは考えられるが、低濃度ドーピングではドーパントはほぼ減少しておらず、キャリア密度の減少は単純にドーパントの強度のみでは説明できない。図 3.12 に、AZO(0.5 wt%, 2 wt%)と GZO(1 wt%, 4 wt%)のドーパント内殻スペクトルの熱処理温度依存性を示す。

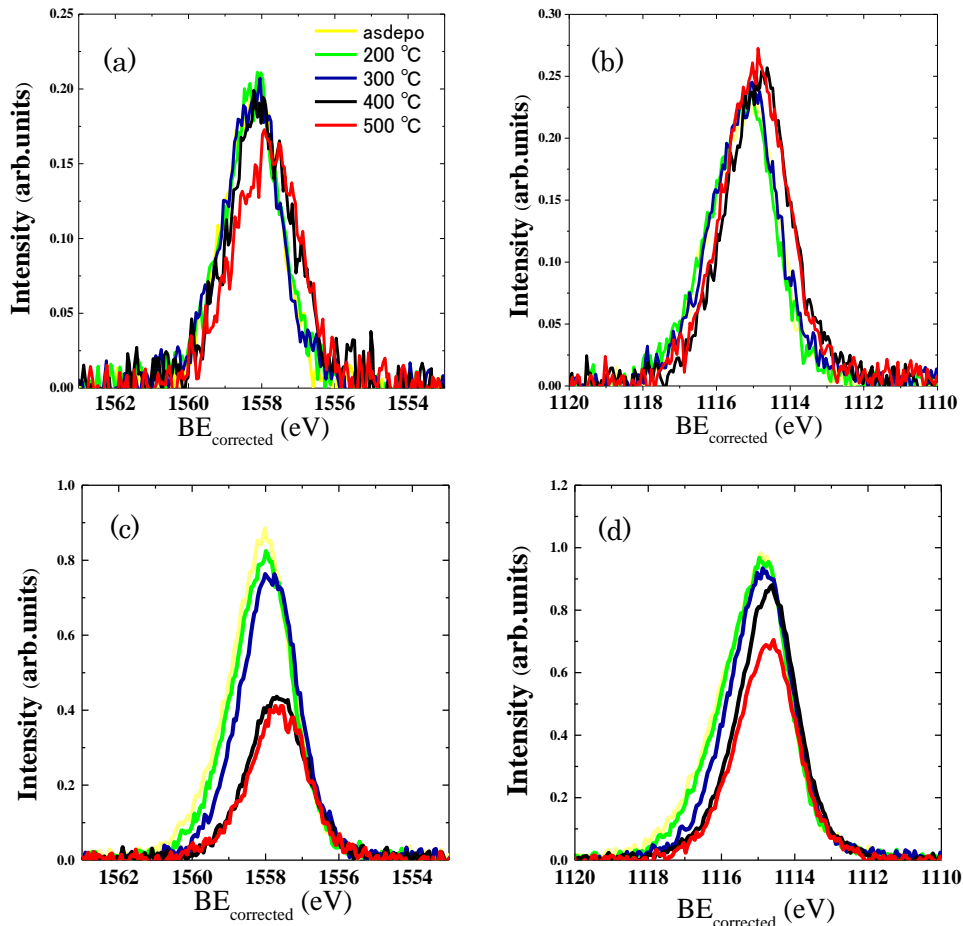


図 3.12 AZO と GZO のドーパント内殻スペクトル  
(a)AZO 0.5 wt% (b)GZO 1wt% (c)AZO 2wt% (d)GZO 4wt%

図 3.12(a),(b)の低濃度ドーピングを比較する。ドーパント種によらず、どちらも 300 °Cまでは大きな変化は見られないが、400 °C以上の熱処理でピーク位置が低結合エネルギー側へとシフトしているように見える。この変化は、高結合エネルギー側の強度が減少し、低結合エネルギー側のピーク強度が増加しているといえることができる。キャリア密度も 400 °Cあたりから減少していることから、ピークシフトとキャリア密度が関係していると考えられる。図 3.12(c),(d)の高濃度ドーピングを比較する。AZO は、温度増加に伴い高結合エネルギー側のピークが徐々に減少し 400 °C以上の熱処理で急激に減少しているように見える。GZO も高結合エネルギー側のピーク強度の減少が見えるが、AZO より緩やかに減少している。これは、キャリア密度の温度依存性と同様の傾向であり、高結合エネルギー側の強度とキャリア密度の関係が考えられる。そこで、3.1 章

と同様に、ドーパント内殻スペクトルのピーク分離を行った。3.4 章と同様のピーク位置・ガウス幅・ローレンツ幅で、2つのピークに分離した。ピーク分離の結果を図 3.13 に示す。

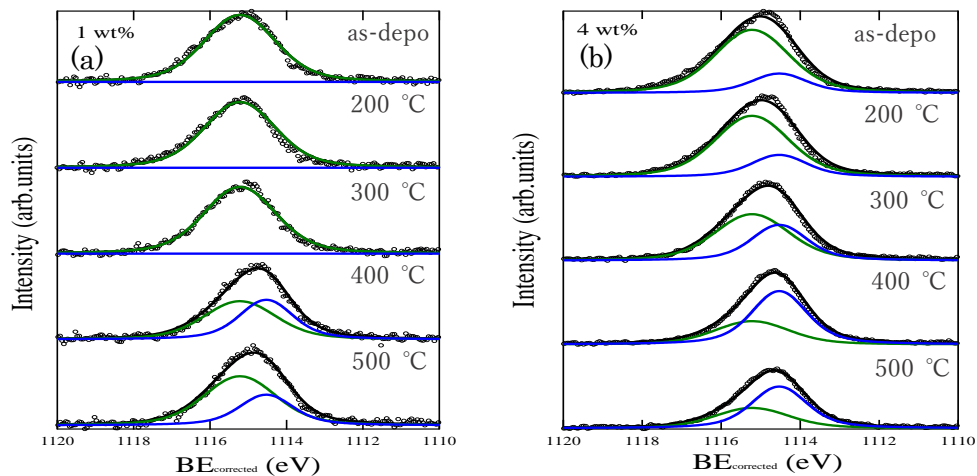


図 3.13 ドーパントスペクトルのピーク分離

(a) GZO 1 wt%

(b) GZO 4 wt%

図 3.13 より、低濃度・高濃度のどちらのサンプルでも、熱処理温度の増加に伴うピーク P1 の減少と、P2 の増加が見られた。しかし、高濃度ドーピングのほうが P2 の強度が顕著に増大している。3.4 章で活性なドーパントと解釈した P1 強度の熱処理温度依存性を図 3.14 に示す。

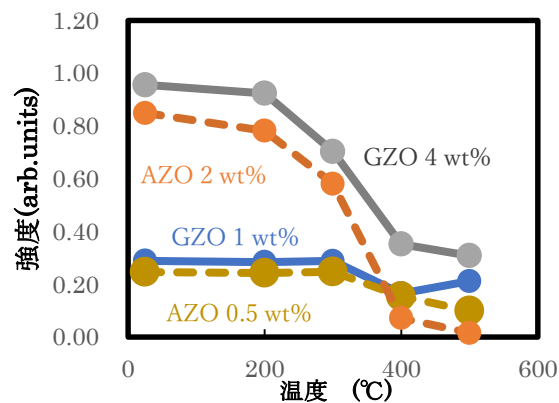


図 3.14 活性ドーパント強度

図 3.14 より、低濃度ドーピングを比較すると、どちらも 300 °C まではほぼ変化がなく一定だが、高温の熱処理、400 °C 以上の熱処理で減少する。高濃度ドーピングは、GZO は 300 °C あたりから緩やかに減少している。一方で AZO は 300 °C の熱処理で減少しはじめ、400 °C 以上の熱処理で急激に減少し、500 °C で、強度はほぼ 0 になった。図 3.11 のキャリア密度とほぼ同じような変化をしており、活性なドーパントとキャリア密度は強い相関を示している。

### 3.4.2 熱処理雰囲気の影響

AZO(0.5 wt%、2 wt%)を窒素中でそれぞれ熱処理し、熱処理雰囲気による電気特性と HAXPES スペクトルの違いを調べた。HAXPES スペクトルを図 3.15 に示す。

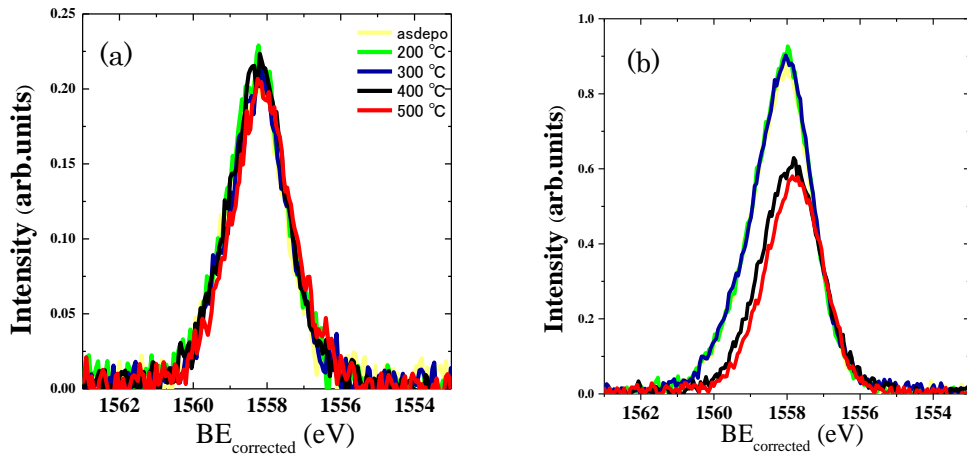


図 3.15 Al 1s スペクトル窒素雰囲気温度依存性  
(a)0.5 wt% (b)2 wt%

図 3.15(a)に示す低濃度ドーピングの場合の Al 1s スペクトルは、大気中で熱処理をした場合と同様に強度の変化はほぼなく、熱処理温度増加に伴う低結合エネルギー側へのピークシフトもわずかである。図 3.15(b)の高濃度ドーピングでは、大気中で熱処理をした場合と同様に 400 °C 以上の熱処理で強度が減少したが、大気中ほど大きな減少は見られなかった。同様の条件でピーク分離を行った。活性なドーパントに対応するピーク P1 の強度とキャリア密度の熱処理温度依存性を図 3.16、図 3.17 に示す。

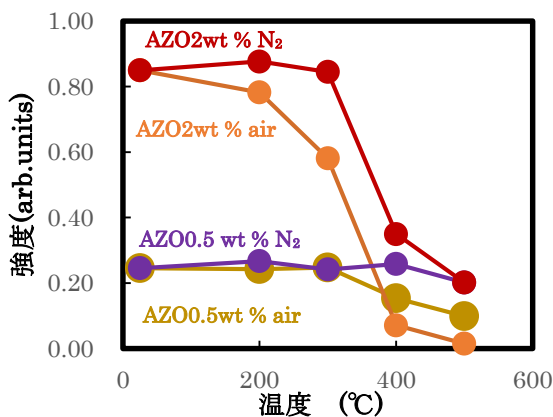


図 3.16 活性ドーパント

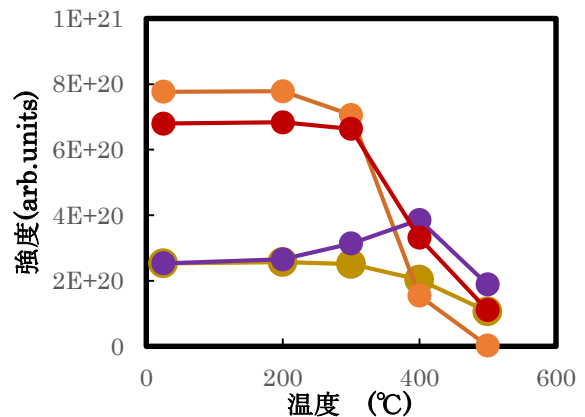


図 3.17 キャリア密度

図 3.16 の活性なドーパントは、低濃度ドーピングはほぼ減少しなかったが、高濃度ドーピングは大きく減少した。しかし、大気中で熱処理を行ったときほど大きな減少は見られなかった。図 3.17 の窒素中で熱処理を行ったサンプルのキャリア密度は、大気中で熱処理をした結果と同じようなふるまいを示したが、大気中ほど大きな減少は見られなかった。特に 2 wt% の 500 °C では、大気中だと  $2 \times 10^{18}$  台まで減少するが、窒素中の場合は  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  台での変化に留まった。キャリア密度は大気中よりも減りづらく、活性なドーパントも大気中よりも多く残っている。窒素中で熱処理をした場合も活性なドーパントとキャリア密度は強い相関を示している。窒素雰囲気は、電気特性劣化を抑制する効果が考えられる。

また、大気中の熱処理では膜内に酸素が吸着し、電気特性に影響を与えていることも考えられ

る。電気特性への吸着酸素の影響を調べるため、大気中で熱処理を行ったサンプル(AZO : 2 wt%)を窒素中で再熱処理を行い、ホール効果測定と HAXPES 測定を行った。窒素雰囲気での再熱処理によって、キャリア密度は  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  から  $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とわずかに回復し、移動度は  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  から  $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  まで回復した。電気特性回復の要因を調べるため、HAXPES で Al 1s スペクトルと、O 1s スペクトルを測定した。スペクトルを図 3.18 に示す。

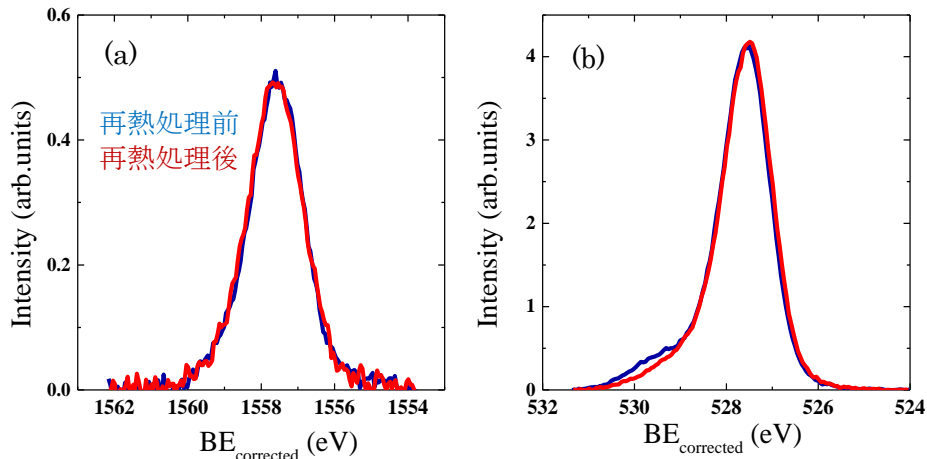


図 3.18 AZO(2 wt%)の内殻スペクトル

(a) Al 1s (b) O 1s

図 3.18(a)に示す Al 1s スペクトルは、窒素雰囲気中の再熱処理を行ってもほぼ変化が見られず、Zn との複合欠陥に大きな変化がないことが考えられる。図 3.18(b)に示す O 1s スペクトルは、再熱処理前後で 530 eV 付近が変化している。このことから、ドーパントが関与した複合欠陥ではなく、吸着酸素の変化が電気特性の変化に対応していると考えられ、キャリア密度と移動度は、吸着酸素による影響がわずかにあることが分かる。

### 3.4.3 活性なドーパントとキャリア密度の相関

ここまで、ドーパントについてキャリアを出す活性な成分、キャリアを出さない不活性な成分の二種類を考えた。図 3.19 に、AZO(0.5 wt%, 2 wt%)を大気中または窒素中で熱処理を行ったサンプル、GZO(1 wt%, 2 wt%, 4 wt%, 5.7 wt%)を大気中で熱処理を行ったサンプルについて、キャリア密度に対する活性なドーパント強度のプロットを示す。

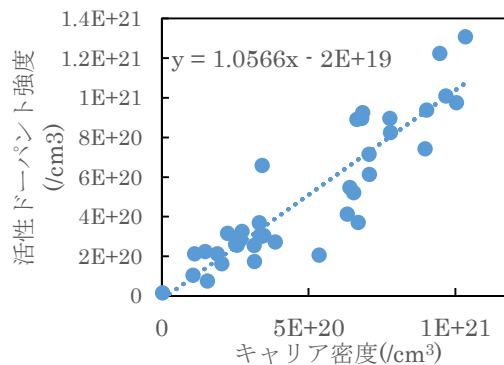


図 3.19 キャリア密度と活性ドーパントの相関

図 3.19 に点線で示しているのはプロットの近似直線である。キャリア密度と活性化ドーパントの相関係数は 0.91、近似直線の傾きは 1.06、切片は  $-2 \times 10^{19}$  であり、これらは比例関係の強い相関を示していることが改めてわかる。

### 3.4.4 不活性化ドーパントの考察

3.2 章のドーピング濃度依存性で、不活性化ドーパントは  $V_{zn}$  とドーパントによる複合欠陥を考えた。熱処理による電気特性劣化の要因として、亜鉛欠陥の生成が報告されており [31]、熱処理温度依存性でも同様に Zn 脱離による複合欠陥が要因として考えられる。図 3.10 のドーパント強度の変化より、高濃度ではドーパントも減少しているため、これによって生成された欠陥と他のドーパントによる複合欠陥も考えられる。ここまですと、低濃度ドーピングでは熱処理によって Zn が脱離し、不活性化ドーパントが生成されることでキャリアが減少する。一方、高濃度ドーピングでは、さらにドーパントも減少し、Zn 抜けやドーパント抜けによって生成された  $V_{zn}$  がドーパントと複合欠陥として不活性化ドーパントが増加したと考えられる。

### 3.4.5 移動度と粒界の関係

キャリア密度については、熱処理温度の増加に伴う活性化ドーパントの減少と不活性化ドーパントの増加によるキャリア密度の減少として考えた。次に、移動度の温度依存性とドーパントの関係について考察する。移動度の温度依存性を図 3.20、ドーパントの減少量を図 3.21 に示す。

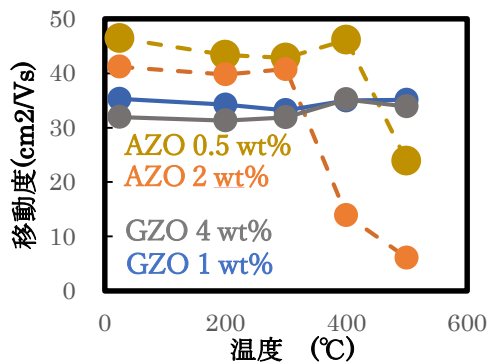


図 3.20 移動度の熱処理温度依存性

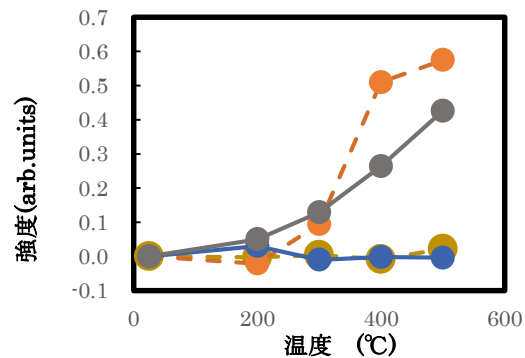


図 3.21 ドーパントの減少量

図 3.20 より、GZO は低濃度と高濃度どちらの温度依存性でもほぼ一定で、高温の熱処理でも移動度が減少することはなかった。一方で AZO は、低濃度ドーピングは 500 °C の熱処理で半分ほどまで減少し、高濃度ドーピングは 400 °C 以上の熱処理で大きく減少した。AZO は高温の熱処理で移動度が減少するが、GZO は移動度が減少しないことが分かった。GZO と AZO のドーパントの変化で大きく異なるのは、図 3.21 で示す通りドーパントの減少量である。GZO は熱処理温度の増加とともに緩やかに減少しているが、AZO は急激に減少しており、減少量も GZO よりも多い。この差が移動度の振る舞いの違いに反映されていると考えられる。

ここで、ホール移動度を  $\mu$ 、粒内の移動度を  $\mu_{IG}$ 、粒界の移動度を  $\mu_{Gb}$  としたときの、マティーンセンの法則を式 3.1 に示す。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{IG}} + \frac{1}{\mu_{Gb}} \quad (3.1)$$

マティーンセンの法則は、キャリア散乱は、それぞれの散乱要因の和によって表されるというものであり、本研究では粒内の散乱要因と粒界の散乱要因の2つで考えた。AZOの移動度減少はどちらの散乱によるものであるか議論する。GZO(4 wt%)とAZO(2 wt%)について、SIMSで測定した深さ方向のドーパントの濃度分布を図3.22に、XRDで測定したC軸格子定数の熱処理温度依存性を図3.23に示す。

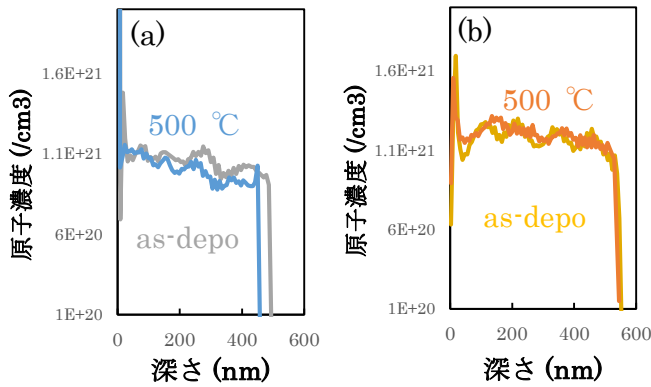


図 3.22 ドーパント濃度の深さ方向の変化図  
(a)AZO (b)GZO

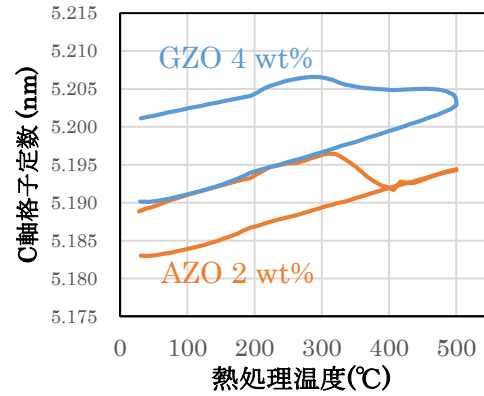


図 3.23 c 軸格子定数の  
熱処理温度依存性

図3.22(a)(b)に示すように、ドーパント種によらず、熱処理前後でドーパントの濃度に大きな変化は見られなかった。HAXPESで観測された強度の減少は表面のみで起きている可能性が懸念される。しかし、図3.23に示すように、in-situ XRDで測定したc軸格子定数の温度依存性では、低濃度ドーピングでは300 °Cあたりからわずかにc軸が減少している。一方で高濃度ドーピングは、GZOは300 °Cあたりから緩やかに減少しており、AZOは300 °Cあたりから急激に減少している。これらの変化はHAXPESの強度変化とよく一致している。XRDで測定しているc軸格子定数の変化は、膜全体での変化を示唆している。c軸格子定数、SIMSとHAXPESの結果を組み合わせると言えることは、熱処理を行っても膜の中にドーパントは残っているが、c軸は減少しており膜全体は変化しているということである。また、AZOやGZOのドーパントが熱処理によって粒界に偏析するという報告もある[40][41]。これらのことから、HAXPESで観測された内殻スペクトルの強度減少は、熱処理に伴う粒界への偏析に対応していると考えた。熱処理によってドーパントが粒界に偏析するモデルを図3.24に示す。

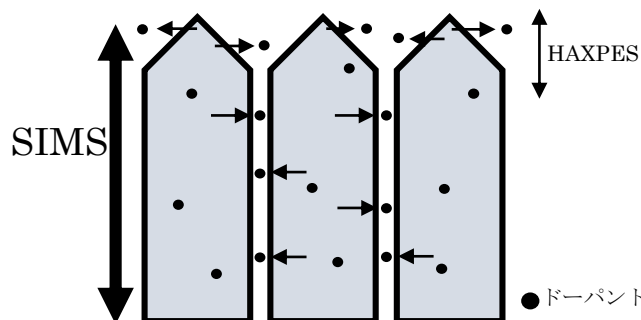


図 3.24 熱処理時のドーパントの動きのモデル図



図 3.24 に示すような、熱処理によってドーパントは横方向に拡散し、粒界に偏析するモデルを考えた。表面付近のドーパントはそのまま脱離するため、HAXPES で測定したスペクトルでは、熱処理でドーパントの減少が見られた。HAXPES で測定されたドーパント内殻スペクトルの減少した分が粒界に偏析する分と考えれば次のように考えることができる。図 3.21 に示したドーパント減少量より、AZO は GZO と比較してドーパントの粒界偏析が急激に起こり、これによって引き起こされる粒界の変化が粒界散乱として寄与することにより、移動度が急激に減少したと考えられる。

### 3.5 GZO 上に成膜した Al 薄膜の効果

ここまでの結果により、AZO と GZO はキャリアを出す活性なドーパントとキャリアを出さない不活性なドーパントがあることが分かった。そして、Zn 抜けやドーパント抜けによる複合欠陥が不活性なドーパントとなり、キャリア密度を下げる要因となっていると考えた。

AZO や GZO の耐熱性の向上について、様々な研究がなされてきた。例えば、ATO、ZTO、酸化 Ti、酸化 Ni、Si など様々なキャップ層が検討されている[42][43][44][45]。また、図 3.25 に示すように AZO 上に膜厚約 2 nm ほどの Al 薄膜を成膜することで、熱処理による Zn 脱離を抑え、キャリア密度の減少も抑えられるという報告がある[46][47]。500°Cの熱処理を行ってもホール移動度が減少しない GZO 膜上に Al 薄膜層を形成することで、キャリア密度と移動度が減少せず、熱処理による電気特性の劣化が起きない透明導電膜が期待できる。そこで、AZO と GZO 上にスパッタで Al 膜を成膜し、大気中と窒素中の 500 °Cで熱処理を行い、電気特性の変化を調べた。表 3.4 に Al キャップを上に成膜した AZO と GZO の抵抗率、キャリア密度、移動度を示す。



図 3.25 GZO 上に成膜された Al 薄膜

表 3.4 Al/GZO と Al/AZO の電気特性

		$\rho$ ( $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )				$\mu_{\text{H}}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )				$N$ ( $\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )			
		Al なし		Al あり		Al なし		Al あり		Al なし		Al あり	
		asdepo	air	air	N <sub>2</sub>	asdepo	air	air	N <sub>2</sub>	asdepo	air	air	N <sub>2</sub>
GZO	1 wt%	5.1	12.05	6.37	3.99	35.3	35.1	38.5	44.3	3.47	1.48	2.55	3.53
	4 wt%	2.02	6.74	2.59	2.14	32	34	36.7	36.7	9.67	2.73	6.61	7.78
AZO	0.5 wt%	5.3	24.55	23.3	6.38	46.5	23.9	20.6	40.3	2.53	1.06	1.31	2.44
	2 wt%	1.95	4563	2142	2.17	41.2	6.1	8	39.5	7.77	0.02	0.37	5.98

表 3.4 に示すように、Al/GZO ではドーピング濃度によらず、大気中 500°Cで熱処理を行っても、

抵抗率の増大が大幅に抑えられており、Al キャップの効果が見られた。これは Al キャップによるキャリア密度減少の抑制によるものである。移動度には Al キャップの有無で大きな違いは見られなかった。また、窒素中で熱処理を行うと、キャリア密度の減少をさらに抑え、抵抗率はほぼ増加しなかった。一方、AZO では、大気中で熱処理を行うと抵抗率は大きく増大した。キャリア密度と移動度は大きく減少し、500 °Cでは Al キャップの効果は見られなかった。窒素中で熱処理を行ったサンプルは、抵抗率、キャリア密度、移動度は as-depo 膜と比較してもほぼ変化しておらず、Al キャップの効果が見られた。

次に、GZO と Al を成膜した GZO の透過率を測定し、透明性の評価を行った。最終的に太陽電池への応用を目指しているため、Al キャップによって透過率が大きく変わってしまうのであれば、透明電極として用いることが困難になるためである。図 3.26 に GZO(4 wt%)上に Al キャップがある場合とない場合の透過率を示す。

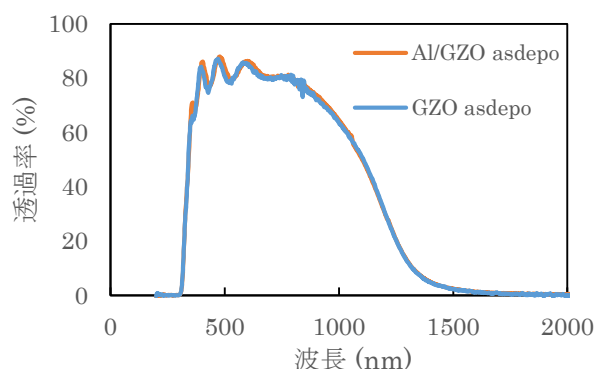


図 3.26 GZO(4 wt%)の透過率

図 3.26 の可視光領域に生じている透過率の変動は膜表面と膜と基板の界面で反射した光の干渉によるものである。2つのスペクトルに大きな違いは見られず、Al キャップによって透明性に大きな影響はないことが分かる。

### 3.5.1 GZO 上の Al 薄膜の評価

バルク敏感な HAXPES は検出深さが深いので、Al キャップを通して下地の GZO 膜の測定を行い、電気特性の変化に対応するドーパントの変化を調べることができる。Al/GZO を HAXPES で測定する際に、表面の Al の状態が分からないため、チャージアップの中和を検討する必要がある。また、Al 2p の金属ピークと酸化物ピークの結合エネルギーは十分に知られているが、Al 1s のそれぞれのピークの結合エネルギーはあまり知られていない。そこで、GZO の評価を行う前ガラス基板上に膜厚約 20 nm 成膜した Al 金属膜の評価を行い、Al の化学状態を調べた。本研究では、XPS と HAXPES の比較について、接地、中和をそれぞれ行った場合と、両方行った場合の 3 パターンを検討し、金属と酸化物のそれぞれの Al 1s スペクトルのピーク位置を決定した。XPS で測定した C 1s、Al 2p、HAXPES で測定した C 1s、Al 2p、Al 1s スペクトルを図 3.27 に示す。はじめに、Al K $\alpha$  線で Al 2p を測定した金属と酸化物のピーク位置を調べた。



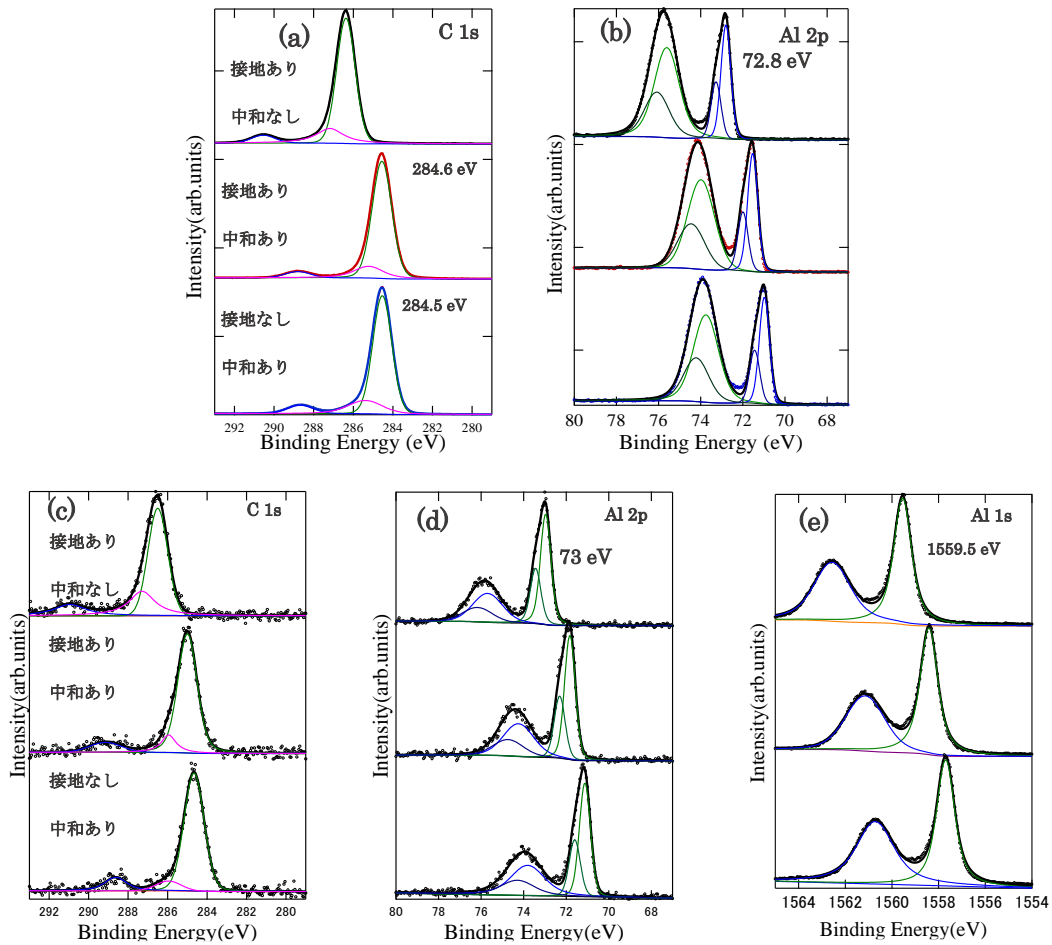


図 3.27 Al 金属膜の内殻スペクトル

(a)XPS で測定した C1s (b)XPS で測定した Al2p

(c)HAXPES で測定した C1s (d)HAXPES で測定した Al2p (e)HAXPES で測定した Al1s

すべての測定条件において 2 つの Al ピークが現れた。2 つのピークを、酸化物と金属の Al であると考え、ピークフィッティングを行った。図 3.27(b),(d)より、AlK $\alpha$  線と CrK $\alpha$  線で測定した Al2p スペクトルは、接地し中和しなかった条件の金属ピーク位置が 72.8 eV、73 eV と文献値に近い値が得られた。そのときの Cr K $\alpha$  線で測定した Al1s スペクトルの金属ピーク位置は 1559.5 eV であった。これが金属の Al 1s の結合エネルギーであると考えられる。次に、C 1s で補正を行った。C 1s を 284.8 eV とし結合エネルギーの補正をしたスペクトルを図 3.28 に示す。

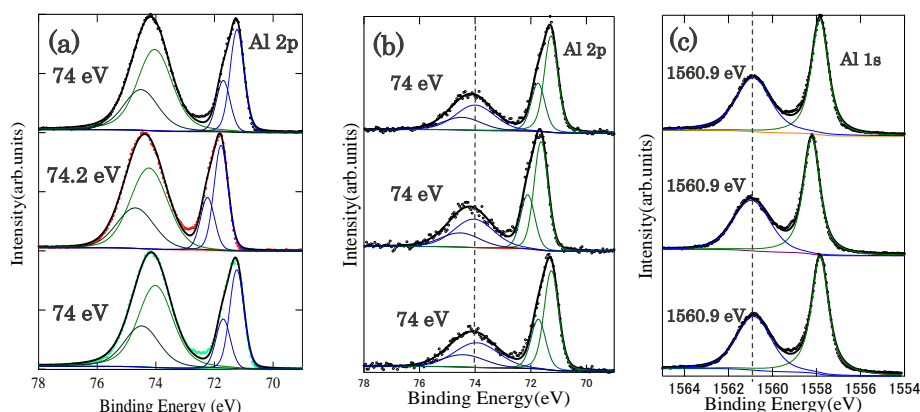


図 3.28 補正後の Al スペクトル

(a)XPS で測定した Al2p (b) HAXPES で測定した Al2p (c) HAXPES で測定した Al1s

図 3.28(a),(b)に示すように、C 1s で補正すると、Al 2p 酸化物のピーク位置が 74 eV でほぼ一致し、これは文献値に近い値である。その時の Al 1s の酸化物ピークの値は図 3.28(c)に示す通り 1560.9 eV となった。金属 Al は接地のみ行い測定すること、酸化物 Al は補正を行うことで文献値に近い値が得られることが分かった。以上の結果を踏まえ、GZO 上に Al 膜を成膜したサンプルの HAXPES 測定を行った。

### 3.5.2 Al/GZO の評価

Al/AZO は表面の Al 薄膜とドーパントの Al で区別ができないため、Al/GZO のみ測定した。HAXPES で測定した熱処理前の Al/GZO 膜の Al 1s スペクトルを図 3.29 に示す。図 3.29 (a)より、Al 1s スペクトルは 1 つのピークのみ現れ、中和の有無でピークの位置は異なった。図 3.29 (b)に示すとおり補正後のピーク位置は 1561 eV と、酸化物ピークの値に近いことから、このピークは酸化物 Al であると考えられ、GZO 上の Al 薄膜は自然酸化膜になっていることが分かった。

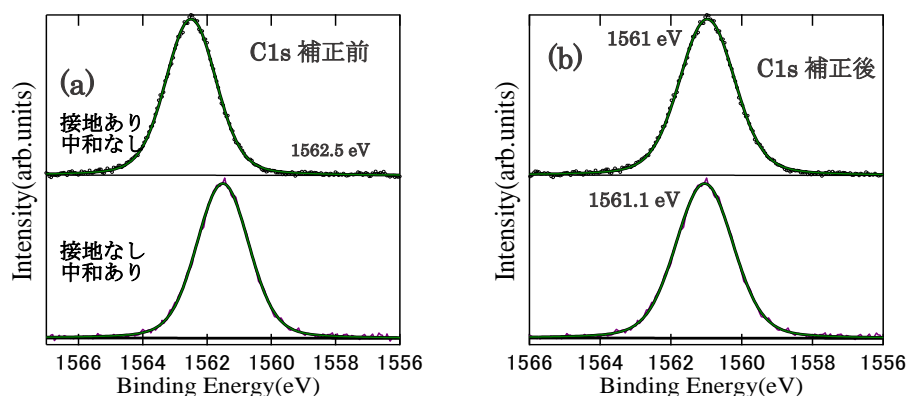


図 3.29 GZO 上に成膜した Al 薄膜の Al 1s スペクトル

(a)C1s 補正前 (b)C 1s 補正後

図 3.30 に XPS で測定した Al/GZO の熱処理前後のスペクトル変化を示す。XPS では、HAXPES に比較して情報深さが浅いことから、Al キャップ層との界面近傍での変化をより強く反映すると考えられる。

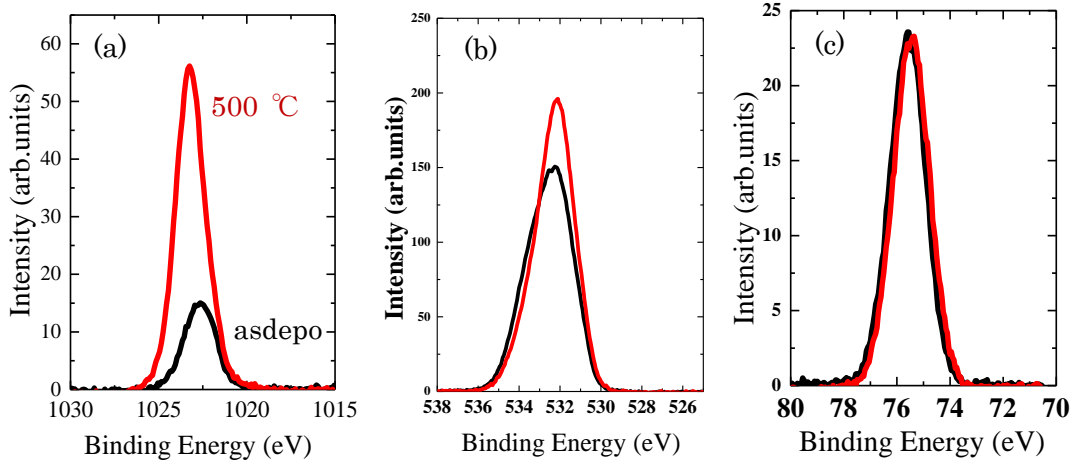


図 3.30 XPS による表面付近の測定

(a) Zn 2p (b) O 1s (c) Al 2p

まず、図 3.30(a)に示すように、熱処理をすることで Zn 2p の強度が急激に増大しており、熱処理によって Zn が表面付近に出てきていると考えられる。次に、図 3.30(b)に示す O 1s は低結合エネルギーのピークの増大が見られ、酸化していることが考えられる。図 3.30(c)に示す Al 2p は熱処理前後でほぼ変化がない。これらのことから、熱処理によって Zn 表面に出てくるが、表面付近で酸化物を形成し、Zn の脱離を抑えていると考えられる。

次に、HAXPES で測定した Ga2p スペクトル(4 wt%)を図 3.31 に示す。

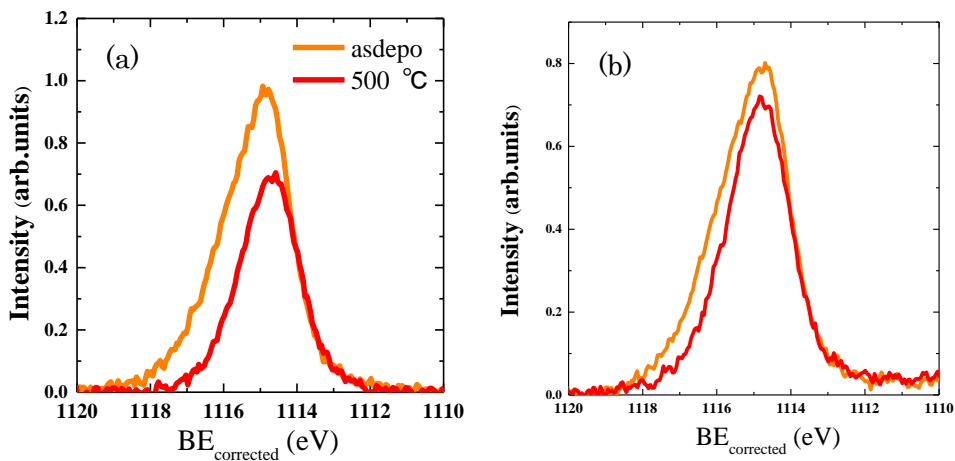


図 3.31 Ga 2p スペクトル(4 wt%)の大気熱処理前後

(a) Al キャップなし (b) Al キャップあり

図 3.31(a)に示す Al キャップなしの場合と比較して、図 3.31(b)に示す Al キャップありの場合、熱処理によるドーパントの強度減少が少ない。3.3.5 章と同様に、HAXPES で見たドーパントの強度減少が粒界への偏析に対応していると考え、Al キャップによって粒界への偏析を抑える効果があることが考えられる。ここで、図 3.32 に XRD で測定した Al/AZO(2 wt%)と Al/GZO(4

wt%)の c 軸格子定数の温度依存性を示す。

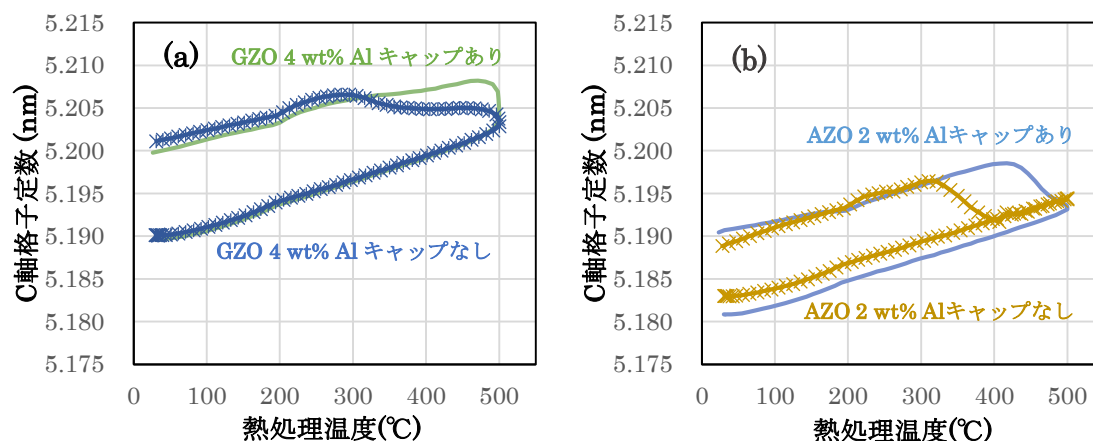


図 3.32 Al/GZO と Al/AZO の c 軸格子定数

(a) GZO (b) AZO

図 3.32(a)に示す GZO の c 軸格子定数の熱処理温度依存性は、Al キャップを成膜したサンプルは 500 °C まではほぼ変化がなく、500 °C で減少した。図 3.32(b)の AZO の c 軸格子定数は、400 °C 付近まではほぼ変化がなかったが、400 °C から 500 °C にかけて急激に減少した。AZO と GZO のどちらも Al キャップによって c 軸が減少する温度が高温化しているように見える。Al キャップには、ドーパント種によらず、熱処理によるドーパントの粒界偏析を抑制する効果が考えられる。

次に、活性・不活性なドーパントに対する Al キャップの効果を検討する。同様に 2 つのピークにピーク分離を行った。GZO(1 wt%, 4 wt%)の活性な Ga 強度を図 3.33 に示す。

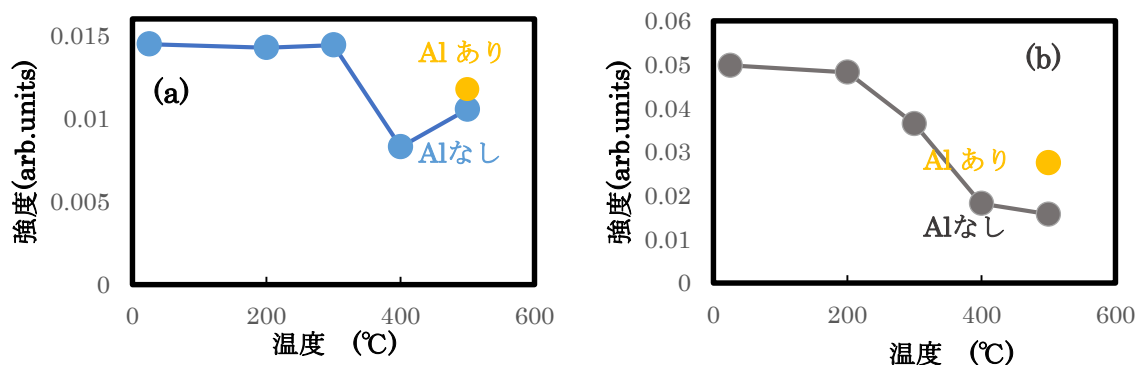


図 3.33 活性なドーパント強度

(a) 1 wt% (b) 4 wt%

図 3.33(a)(b)の活性なドーパントを見ると、低濃度ドーピングは Al キャップによる活性なドーパントの増加はあまり見られなかったが、高濃度ドーピングでは Al キャップなしの場合に比べて活性なドーパントが増加した。図 3.31 に示した通り、Al キャップによってドーパントの粒界偏析

を抑制したことが活性サイト増加の要因として考えられる。

### 3.5.3 熱処理雰囲気による違い

表 3.5 より、窒素雰囲気中で熱処理を行うと、AZO と GZO はどちらも大気中で熱処理を行った場合よりも電気特性の劣化を抑えられている。ここで、HAXPES スペクトルのスペクトルを図 3.34 に示す。

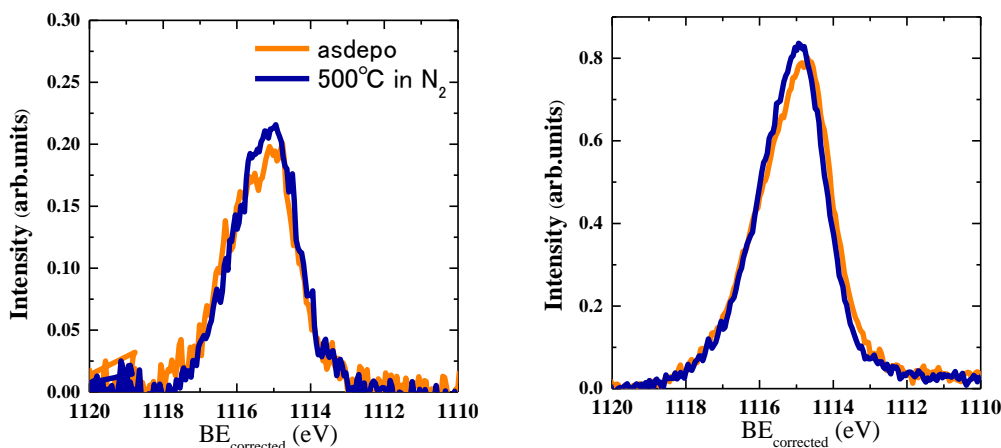


図 3.34 Ga 2p スペクトル  
(a)GZO 1 wt% (b)GZO 4 wt%

図 3.34(a)(b)に示すとおり、窒素雰囲気中での熱処理によるドーパントの変化はほとんど見られなかった。不活性なドーパントは増加せず、活性なドーパントが残っていることが分かる。次に、GZO(4 wt%)と AZO(2 wt%)について、窒素雰囲気中で熱処理をしたときの c 軸格子定数の温度依存性を図 3.35 に示す。

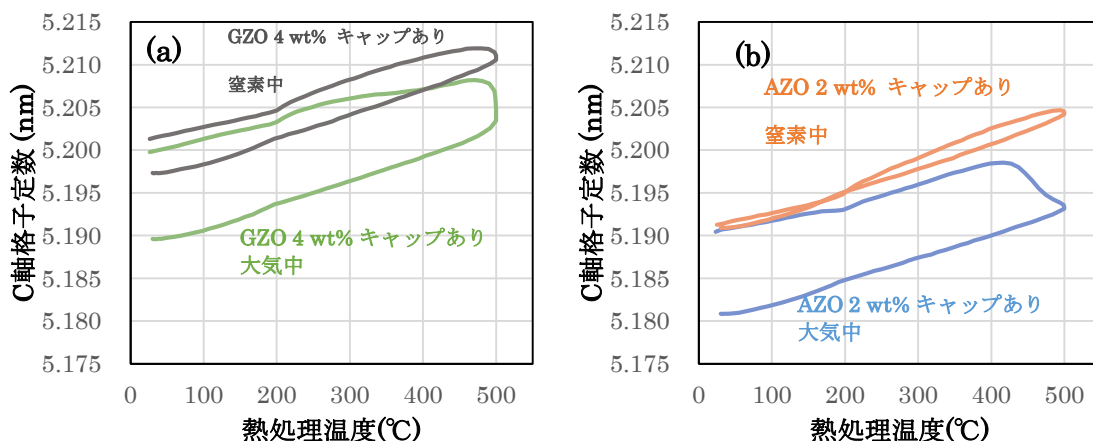


図 3.35 C 軸格子定数の熱処理雰囲気の影響  
(a)GZO (b)AZO

3.3.5 章で c 軸の変化はドーパントの粒界偏析によるもので、AZO では粒界に偏析したドーパントが粒界散乱を引き起こし移動度を減少させていると考えた。図 3.35(a)の GZO は、窒素中で熱処理を行っても c 軸格子定数が減少しておらず、ドーパントの粒界偏析が起きていないと考えられ

る。図 3.34(b)のドーパントの減少がほぼないという Ga 2p スペクトルの結果や、移動度の変化とも整合している。図 3.35(b)に示す AZO でも同様に c 軸格子定数が減少しておらず、移動度の減少が起きていないという結果と整合する。3.3.5 章と同様に、電気特性劣化の温度を高温化させる効果があることが分かった。

なお、基本的にキャリア密度と活性な Ga の強度は相関しているが、高濃度ドーピングを窒素中で熱処理すると、図 3.34(b)に示すように窒素熱処理前後でスペクトルに大きな変化はないにもかかわらず、表 3.4 に示したキャリア密度は減少しており、整合性が取れない。この要因を考察する。薄膜のおおよそのキャリア密度の大小は、反射率スペクトルで比較することができる。Al キャップを成膜したサンプルの窒素熱処理前後の反射率を図 3.36 に示す。

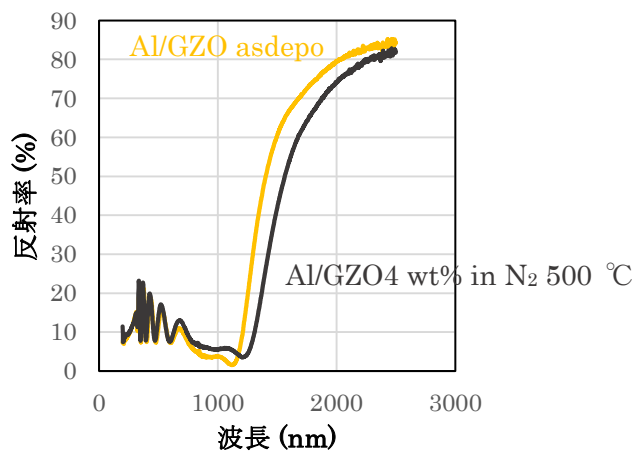


図 3.36 窒素熱処理前後の反射率

図 3.36 より、反射率は、熱処理を行うことで、反射率が下がり始める波長が高波長側へシフトした。反射率が急激に変化し減少する振動数はプラズマ振動数  $\omega_p$  と呼ばれ、キャリア密度を  $N$ 、電気素量を  $e$ 、電子の質量を  $m$ 、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とすると、

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}}$$

と表され、 $\omega_p$  はキャリア密度  $N$  によって変化する。高波長側へのシフトはキャリア密度の減少を示しており、窒素中で熱処理を行ったサンプルは、光学的に見てもキャリア密度は減少していることが分かる。また、図 3.35 に示す窒素中では c 軸の減少を抑えることができたが、図 3.32 に示すように大気中だと c 軸が減少した。この c 軸の減少を、粒界へのドーパントの偏析によるものだと考えると、HAXPES の強度の結果とは整合性を示しているが、キャリア密度については整合性が取れない。本研究の活性・不活性の議論とは関係のない要因、例えば HAXPES では検出できない欠陥等の要因によるキャリア密度の減少も考えられるが、それらの解明には至らなかった。

## 第四章 結論

本研究では、AZO 膜や GZO 膜の熱処理による電気特性劣化機構の解明を目的とし、ドーパントの化学状態を系統的に調べた。XPS と HAXPES の比較により、HAXPES でもドーパント評価する十分な強度が得られることがわかった。ドーピング濃度を増加させると、ドーピング濃度増加に伴うピークシフトが見られ、キャリア密度に強い相関を示す活性なドーパントとキャリアを出さない不活性なドーパントの存在が示唆された。ドーピング濃度増加に伴い、Zn 空孔  $V_{zn}$  の発生が考えられ、不活性なドーパントは、Zn やドーパントが減少して発生した  $V_{zn}$  とドーパントによる複合欠陥が考えられる。

大気中での熱処理温度に依存した電気特性とドーパントの関係を調べたところ、ドーパントの内殻スペクトルに顕著な変化が観測された。低濃度ドーピングでは、熱処理温度の増加に伴い、不活性サイトの増加を示すピークシフトが見られ、不活性なドーパントの増加と活性なドーパントの減少が示唆された。高濃度ドーピングでは、ピークシフトに加え、ドーパント強度の減少が見られ、GZO は緩やかに減少しているのに対し、AZO は急激に減少した。熱処理温度依存性でも、活性なドーパント強度とキャリア密度は強い相関を示した。また、AZO のみで起きるホール移動度の減少は、粒界散乱によることが示唆されている。SIMS で測定したドーパント濃度と XRD で測定した c 軸格子定数より、HAXPES で測定した高濃度ドーピングのドーパント強度減少は粒界への偏析に対応していると考えた。Zn が脱離することで、結晶内部のドーパントが拡散しやすくなり粒界偏析が起きたと考えた。また、GZO と比較して AZO は急激に粒界偏析が起これ、これによって引き起こされる粒界散乱により移動度が低下したと考えた。窒素雰囲気中で熱処理をすることで、電気特性劣化はある程度抑制できるが、この原因の解明には至らなかった。

以上の知見から、熱処理によって移動度が減少しない GZO に着目し、膜厚約 2 nm の Al キャップ層を成膜することで耐熱性の向上を試みた。大気中の 500 °C でのキャリア密度の減少を抑え、耐熱性の向上を達成した。Al キャップ層を成膜することで、熱処理による Zn の脱離を抑制していることが考えた。これによって、低濃度ドーピングではキャリア密度減少を抑制し、高濃度ドーピングではさらにドーパントの粒界偏析を防ぐと結論付けた。

## 参考文献

- [1] 経済産業省 "エネルギー白書," pp.48 2019
- [2] 川島卓也, 後藤謙次, 小林一治, "高性能 FTO 基板," フジクラ技報, vol.106, pp.57-61, 2004 April.
- [3] X. Zhao, H. Shen, Y. Zhang, X. Li, X. Zhao, M. Tai, J. Li, J. Li, X. Li, H. Lin, "Aluminum-Doped Zinc Oxide as Highly Stable Electron Collection Layer for Perovskite Solar Cells," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol.8, no.12, pp.7826–7833, March 2016.
- [4] N. Hirahara, B. Onwona-Agyeman, M. Nakao, "Preparation of Al-doped ZnO thin films as transparent conductive substrate in dye-sensitized solar cell," Thin Solid Films vol.520 no.6, pp.2123–2127, January 2012.
- [5] Y.-J. Choi, S.C. Gong, C.-S. Park, H.-S. Lee, J.G. Jang, H.J. Chang, G.Y. Yeom, H.-H. Park, "Improved performance of organic light-emitting diodes fabricated on Al doped ZnO anodes incorporating a homogeneous Al-doped ZnO buffer layer grown by atomic layer deposition," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol.5, no.9 pp.3650–3655, May 2013.
- [6] M.N. Rummyantseva, E.A. Makeeva, S.M. Badalyan, A.A. Zhukova, A.M. Gaskov, "Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as materials for gas sensors: The relationship between microstructure and oxygen chemisorption," Thin Solid Films vol.518, no.4, pp.1283-1288, August 2009.
- [7] J. Fan, Z. Li, W. Zhou, Y. Miao, Y. Zhang, J. Hu, G. Shao, "Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles/nanobelts double-layered film with improved photovoltaic performance," Appl. Surf. Sci, vol.319, no.15, pp.75–82, July 2014.
- [8] Z. Pan, X. Tian, G. Hu, C. Xiao, Z. Wei, S. Wu, Z. Li, J. Deng, "Investigation of optical and electronic properties in Al–Sn co-doped ZnO thin films," Mater. Sci. Semicond. Process. vol.16 no.3, pp.587–592, January 2013.
- [9] L. Meng, H. Chai, X. Yang, Z. Lv, T. Yang, "Optically rough and physically flat TCO substrate formed by coating ZnO thin film on pyramid-patterned glass substrate," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.191 pp.459–465, March 2019.
- [10] D.B. Potter, M.J. Powell, I.P. Parkin, C.J. Carmalt, "Aluminium/gallium, indium/gallium, and aluminium/indium co-doped ZnO thin films deposited via aerosol assisted CVD," J. Mater. Chem. C vol.6, no.3, pp.588–597, January 2018.
- [11] V. Anand, A. Sakthivelu, K.D.A. Kumar, S. Valanarasu, A. Kathalingam, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, I.S. Yahia, "Rare earth Sm<sup>3+</sup> co-doped AZO thin films for optoelectronic application prepared by spray pyrolysis," Ceram. Int. vol.44, no.6, pp.6730–6738, April 2018.
- [12] J.P. Niemelä, B. Macco, L. Barraud, A. Descoeurdes, N. Badel, M. Despeisse, G. Christmann, S. Nicolay, C. Ballif, W.M.M. Kessels, M. Creatore, "Rear-emitter silicon heterojunction solar cells with atomic layer deposited ZnO: Al serving as an alternative transparent conducting oxide to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sn," Sol. Energy Mater. Sol. Cells vol.200, no.15 pp.109953-109958, September 2019.
- [13] X. Ji, J. Song, T. Wu, Y. Tian, B. Han, X. Liu, H. Wang, Y. Gui, Y. Ding, Y. Wang, "Fabrication of high-performance F and Al co-doped ZnO transparent conductive films for use in perovskite solar



- cells, " *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* vol.190 pp.6–11, February 2019.
- [14] C. H. Huang, D.Y. Chen, C. Y. Hsu, " Influence of deposition parameters and annealing treatment on the properties of GZO films grown using rf magnetron sputtering, " *Ceramics International*, vol.38, no., pp.1057-1063, August 2011.
- [15] S. peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Joang, K. Jin, G. Li, G. Xu, Y. Wang, "Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature, " *Physica B*, vol.503, no.15, pp.111-116, December 2016.
- [16] 石橋啓次,一之瀬昇,植田和茂,内海健太郎,鬼沢賢一,小野義正,折田政寛,川副博司重里有三,細野秀雄,水橋衛,三村秋男"標題, "透明導電膜の技術日本学術振興会株式会社オーム社東京, 1999.
- [17] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, " A comprehensive review of ZnO materials and devices, " *J. Appl. Phys.* , vol.98, no.4, pp.041301-041405, Augst 2005.
- [18] A. Baltakesmez, S. Tekmen, P. Köç, S. Tüzemen, K. Meral, Y. Onganer, " UV-visible detector and LED based n-ZnO/p-Si heterojunction formed by electrodeposition, " *AIP advances*, vol.3, no.3, pp.032125-032132, March 2013.
- [19] Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoc, " ZnO Devices and Applications:A Review of Current Status and Future Prospects, " *Proc. IEEE*, vol.98, no.7, May 2010.
- [20] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, " Fabrication and characterization of ultraviolet-emitting diodes composed of transparent p-n heterojunction, p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and n-ZnO, " *J. Appl. Phys.*, vol.89 no.10, pp.5720-5721, May 2001
- [21] J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, "Carrier mobility of highly transparent conductive Al-doped ZnO polycrystalline films deposited by radio-frequency, direct-current, and radio-frequency-superimposed direct-current magnetron sputtering: Grain boundary effect and scattering in the grain bulk, " *J. Appl. Phys.*, vol.117, no.4, pp.045304-045312, January 2015.
- [22] L. Nulhakim, H. Makino, " Change of scattering mechanism and annealing out of defects on Ga-doped ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, " *J. Appl. Phys.*, vol.119, no.23, pp.235302-235309, June 2016.
- [23] M. Asemi, M. Ahmadi, M. Ghanaatshoar, " Preparation of highly conducting Al-doped ZnO target by vacuum heat treatment for thin film solar cell applications, " *Ceram.Int.*, vol.44, no.11, pp.12862-12868, Augst 2018.
- [24] S. Ghosh, A. Mallick, B. Dou, M. F. A. M. van Hest, S. M. Garner, D. Basak, "A novel blanket annealing process to achieve highly transparent and conducting Al doped ZnO thin films: Its mechanism and application in perovskite solar cells, " *Sol. Energy*, vol.174, pp.815-825 November 2018
- [25] X. Ji, J. Song, T. Wu, Y. Tian, B. Han, X. Liu, H. Wang, Y. Gui, Y. Ding, Y. Wang, " Fabrication of high-performance F and Al co-doped ZnO transparent conductive films for use in perovskite

- solar cells, "Sol. Mater. Sol. Cells, vol.190 pp.6-11, February 2019.
- [26] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, " Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices , "Appl. Phys. Lett., vol.83, no.9, pp.1875-1877. Augst 2003.
- [27] E. G. Berasategui, C. Zubizarreta, L. Mendizabal, J. Barriga, A. Vinuales, J. Palenzuela, Y. Alesanco, B. Herbig, U. Posset, Vacuum, vol.151, pp.108-115, May 2018.
- [28] J. -P. Niemelä, B. Macco, L. Barraud, A. Descoeurdes, N. Badel, M. Despeisse, G. Christmann, S. Nicolay, C. Ballif, W.M. Kessels, " Rear-emitter silicon heterojunction solar cells with atomic layer deposited ZnO:Al serving as an alternative transparent conducting oxide to In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn, "Sol. Energy Mater Sol. Cells, vol.200, no.15, pp.109953-109958, May 2019.
- [29] H. L. Tulzo, N. Schneider, D. Lincot, F. Donsanti, " Toward an all-Atomic Layer Deposition (ALD) process for Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>(CIGS)-type solar cell, "Sol. Energy Mater Sol. Cells, vol.200, pp.109965-109974, September 2019.
- [30] J. Fan, Z. Li, W. Zhou, Y. Miao, Y. Zhang, J. Hu, G. Shao, " Dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub>nanoparticles/nanobeltsdouble-layered film with improved photovoltaic performance, "Appl. Surf. Sci., vol.319 no.15, pp.75-82, July 2014.
- [31] T. Koida, T. Kaneko, H. Shibata, "Carrier Compensation Induced by Thermal Annealing in Al-Doped ZnO Films, " Materials, vol.10, February 2017,
- [32] A. Bikowski, D.A. Zajac, M. Vinnichenko, K. Ellmer , "Evidence for the Al<sub>zn</sub>-O<sub>i</sub> defect-complex model for magnetron-sputtered Al doped zinc oxide: A combined X-ray absorption near edge spectroscopy, X ray diffraction and electronic transport study ", J. Appl. Phys vol.126, 045106, July 2019
- [33] K. Kobayashi *et al.*, " High resolution-high energy x-rayphotoelectron spectroscopy using third-generation synchrotron radiation source, andits application to Si-high insulator systems, "Appl. Phys. Lett. vol.83, no.5, pp.1005-1008, May 2003.
- [34] S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn: " Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation, "Surf. Interface Anal. vol.35, no.3, pp.268-275, February 2003.
- [35] 陰地宏, 崔芸涛, 孫珍永, 松本拓也, 小金澤智之, 安野聡, "SPRING-8 ビームライン BL46XU における硬 X 線光電子分光 (HAXPES) ," Journal of Surface Analysis Vol.21, no.3, pp.121-129, February 2015.
- [36] J. Nomoto, H. Makino, T. Yamamoto, "Correlation between carrier transport and orientation evolution of polycrystalline transparent conductive Al-doped ZnO films , " Thin Solid Film, vol.620 , pp.2-9, December 2016.
- [37] M. Gabás, P. Torelli, N. T. Barrett, M. Sacchi, J. R. Barrado, " Electronic structure of Al- and Ga-doped ZnO films studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy " , APL Mater., vol.2, no.1, pp-012112-012118, January 2014.
- [38] H. Song, H. Makino, M. Kobata, J. Nomoto, K. Kobayashi, T. Yamamoto, " Effects of the carrier

- concentration on polarity determination in Ga-doped ZnO films by hard x-ray photoelectron spectroscopy " , *Appl. Surf. Sci.*, vol.433, pp.1148-1153, March 2018.
- [39] D. Look, K. D. Leedy, Lasse Vines, B. G. Svensson, A. Zubiaga, F. Tuomisto, D. R. Dutt, L. Brillson, " Self-compensation in semiconductors: The Zn vacancy in Ga-doped ZnO, " *Phys. Rev. B*, vol.84, no.11, pp.115202-115208, September 2011.
- [40] Y. Kinemuchi, H. Nakano, H. Kaga, S. Tanaka, K. Uematsu, K. Watari, " Microstructural Evidence of Hall Mobility Anisotropy in c-Axis Textured Al-Doped ZnO ", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.94, no.8 pp.2239-2243, March 2011.
- [41] T. Yamada, Aki. Miyake, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto, " Effect of thermal annealing on electrical properties of transparent conductive Ga-doped ZnO films prepared by ion-plating using direct-current arc discharge " , *Thin Solid Films*, vol.517, no.10, pp.3134-3137, November 2008.
- [42] I. H. Kim, D. Y. Ku, J. H. Ko, D. Kim, K. S. Lee, J. -H. Jeong, T. S. Lee, B. Cheong, Y. -J. Baik, W. M. Kim, " Improvement of the thermal and chemical stability of Al doped ZnO films, " *J. Electroceram*, vol.17, pp.241-245, December 2006.
- [43] J. Montero, C. Guillén, J. Herrero, " AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: A thermal stability study , " *Thin Solid Films*, vol.519, no.21, pp.7564-7567 Augst2011
- [44] T. L. Chen, D. S. Ghosh, D. Krautz, S. Cheylan, V. Pruneri, *Appl. Phys. Lett.*, vol.99, no.9, pp.093302-093305, Augst 2011.
- [45] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkes, J. Hrunski, B. Rech, " Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment, " *J. Appl. Phys.*, vol.107, no.1, pp.013708-013716, November 2009.
- [46] H. T. Hoa, H. Makino, "Improving electrical conductivity and its thermal stability of Al-doped ZnO polycrystalline films using ultrathin Al film as a passivation layer, " *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, vol.203, pp.110159-110166, December 2019.
- [47] H. T. Hoa, H. Makino, "Effects of substrate temperature on thermal stability of Al-doped ZnO thin films capped by AlOx , " *Ceramics International*, November 2020.

## 謝辞

本研究は、高知工科大学院、工学研究科基盤工学専攻、機能性薄膜工学研究室にて行われたものです。

本研究を進めるにあたり、熱心なご指導と適切なお助言をいただきました牧野久雄教授に深く感謝致しますとともに、御礼申し上げます。

また、サンプルの c 軸格子定数の評価にあたり、ご助言およびサンプルの in-situ XRD 測定のお手伝いいただいた産業技術総合研究所先進コーティング技術研究センターの野本淳一様に深く感謝いたします。

本研究室で切磋琢磨し合い、研究室生活を有意義なものにしてくださいました研究室の先輩、同期及び後輩の皆様に厚く感謝いたします。

最後になりましたが、私が学生生活を送る上で経済面・精神面から支えてくださり、常に寛大な心で接してくださいました両親に心より感謝いたします