

修士論文

酸化亜鉛系 B 領域紫外線センサーの開発

Development of Zinc Oxide Based Ultraviolet Light-B Sensor

報告者

学籍番号: 1255049

氏名: 秦 睦人

指導教員

牧野 久雄 教授

令和 5 年 2 月 17 日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻エネルギー工学コース

目次

1 章 序論	1
1.1 紫外線(Ultra Violet)とは	1
1.2 従来の光センサーについて	1
1.3 UV センサーとしての ZnO とワイドギャップ化	1
1.4 極性制御	2
1.5 目的.....	2
2 章 実験方法	3
2.1 成膜装置	3
2.2 電気特性評価	5
2.2.1 Hall 効果測定装置	5
2.3 光学特性評価	6
2.3.1 分光光度計(HITACHI,U-4100)	6
2.4 極性評価	6
2.4.1 X 線光電子分光装置 (XPS)	6
2.5 光導電特性評価.....	7
2.5.1 光源	7
2.5.2 半導体デバイスアナライザ(Agilent Technologies,B1500A)	8
3 章 ZnO 薄膜の特性評価	9
3.1 ZnO 薄膜の極性制御・評価.....	9
3.1.1 Al 下地層膜厚依存性の特性評価	9
3.1.2 電極の検討.....	11
3.2 極性による ZnO 薄膜の光導電特性の違い	11
3.3 ZnO 膜(Ar 成膜)の光応答メカニズムに関する考察	13
3.4 ZnO 薄膜成膜時の O ₂ 導入効果	15
3.4.1 UV センサー応答に対する雰囲気の影響.....	18

4 章 MgZnO 薄膜の特性評価	21
4.1 RF マグネトロンスパッタ法による成膜とバンドギャップの評価.....	21
4.2 MgZnO 薄膜の光導電特性評価.....	23
4.3 UV 照射中の雰囲気の影響	24
4.5 Al 下地層の効果.....	28
4.5 MgZnO の問題点	29
5 章 結論	30
参考文献	31

1 章 序論

1.1 紫外線(Ultra Violet)とは

太陽からの日射は、波長により、赤外線、可視光線、紫外線に分けられる。可視光線よりも波長が短い光を紫外線(Ultra Violet, UV)という。紫外線(UV)の中でも波長によってUV-A(315~400 nm)、UV-B(280~315 nm)、UV-C(100~280 nm)の3つの領域に大別され、さらに自然光と人工光の2種類に分けられる。UV-Aは大気による吸収をあまり受けずに地表に到達するが、UV-Bと比較すると生物に与える影響は小さいものであり、その割合は地上に届く全太陽光エネルギーの約5~6%であるといわれている。UV-Bは成層圏オゾンにより大部分が吸収され、全太陽光エネルギーの約0.1~0.2%が地表に到達し、生物に大きな影響を与えるといわれている。UV-Cは成層圏及びそれよりも上空のオゾンと酸素分子によって全て吸収され地表には到達しない。しかし、フロンによるオゾンホールにより地表で観測されるUV-Bの増加が懸念される。また、近年では、殺菌、脱臭、印刷、塗装、溶接・切断のアーク放電などに、波長300 nm以下の人工光の使用が増加している。UVによる人体への悪影響として、日焼け、シミ、しわ、皮膚がん、白内障、免疫機能の低下があげられる[1][2]。UV-BからUV-C領域の人工光を安全に使用するには、センサーによるモニターが必須である。よって、安価、安全、取り扱いしやすいUVセンサーの需要が高まってきている。

1.2 従来の光センサーについて

現在、光センサーとしてはGaAsを用いたショットキー型、Siを用いたPN接合型、CdSを用いた光導電型の3種類がある。UVセンサーとして用いるには、ショットキー型とPN接合型では応答時間は極めて速いが感度が低いといった課題がある。半導体にバンドギャップ以上のエネルギーの光子が入射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、正孔と電子が発生する。光励起による電子と正孔によって半導体の導電率が増加することを光導電効果という[3]。この効果を利用しているのが光導電型センサーである。光導電型では感度が大きくオーミック接合で良いといった利点もあるが、応答時間や減衰時間が数10秒や数100秒と遅いという課題がある。従来の紫外線センサーにはGaAsが主に用いられているが、高価であり、可視光吸収フィルタが必要になる[4][5]。そこで、比較的安価であり、安全、安価、耐久性、単結晶の利用が可能などの利点がある酸化亜鉛ZnOが代替材料として挙げられる。

1.3 UVセンサーとしてのZnOとワイドギャップ化

ZnOは、バンドギャップが3.37 eV(光の波長に換算すると370 nm)で幅広い紫外線領域に感度を持つ。一方、結晶構造の特徴として極性が挙げられる。図1.1にZnOの結晶構造を示す(灰:Zn、赤:O)。ウルツ鉱構造のZnOでは、ZnとOが交互に積層するc軸方向に極性を持ち、その向きによって図1.1のようにO極性、Zn極性の2種類がある。ZnO単結晶をUVセンサーとして用いる場合、極性によって感度が大きく異なることが知られている[4]。また、Zn極性面とO極性面では表面構造や表面特性が異なり、添加物の取り込みや物性に影響を与えるという報告がある[6]。

ZnOを用いたUVセンサーでは、電極にAu、Pt、Agを用いたショットキー型の報告が多い[7-14]。ショットキー型では、速い応答速度が特徴であるが、安定してショットキー接合を形成することは難しい。一方、オーミック接合を用いた光導電型の報告例は比較的少ない[4][15]。

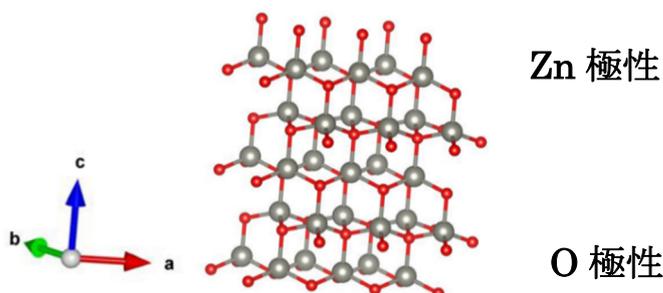


図 1.1 ZnO の構造[24]

UV-B 領域の紫外線のみに応答させるには ZnO のワイドギャップ化が必要であり、Mg を添加した $Mg_xZn_{1-x}O$ (MgZnO)が着目されている。MgZnO は、深紫外 LED の電極や圧電ナノジェネレータ、紫外線センサーなど様々な用途が研究されている[16 - 21]。Mg の含有量を変えることで 3.37 eV ~ 7.8 eV までワイドギャップ化が可能であり[22]、 $x < 0.37$ では六方晶、 $0.37 < x < 0.62$ では六方晶と立方晶の混合相、 $0.62 < x < 1$ では立方晶となる[23]。MgZnO では、ZnO の極性面の違いによって Mg の含有量が変化することが知られている[6]。

1.4 極性制御

ZnO 単結晶の UV センサーでは極性によって特性が異なり[4]、MgZnO では極性によって Mg 含有量が変化しバンドギャップが変わってしまう[6]。そのため、酸化亜鉛系 UV センサーでは極性制御が重要であると考えられる。ZnO の極性制御法として、サファイア基板では不純物添加[25]、異相の挿入[26]、ガラス基板上ではイオンプレーティング(IP)法[26]、直流電圧の印加[28]、成膜時の酸素の流入[29]、不純物添加[25]といった方法がある。これらの手法では工程が複雑であったり、ZnO 膜の特性に課題があったりする。そこで本研究では、ガラス基板上での新しい極性制御法を検討した。ガラス基板上の Al 添加 ZnO (AZO)透明導電膜では、Al 下地層を挿入することによって電気特性が改善された[30]。一方、極性制御された ZnO 上の Ga 添加 ZnO (GZO)透明導電膜では、O 極性に比較して Zn 極性で低抵抗を示すことが報告されている[26]。これらのことから、ガラス基板上で Al 下地層により Zn 極性 ZnO となる可能性があるのではと考えた。

1.5 目的

本研究では、ガラス基板上での成膜において Al 下地層の挿入による極性制御法を検討し、極性による光導電特性の違いを明らかにすること、光導電型センサーの課題である光応答時間の改善、MgZnO を用いて UV-B 領域の波長に感度を持つガラス基板上での酸化亜鉛系紫外線センサーの開発を目的とする。

2 章 実験方法

無アルカリガラス基板(以下ガラス基板)上に RF マグネトロンスパッタ法で ZnO 膜、MgZnO 膜を成膜した。極性制御法としての Al 下地層を RF 重畳 DC マグネトロンスパッタ法で成膜した。また、本研究では光応答速度の改善のため ZnO 成膜の際に O₂ を 1.0 sccm 流入したサンプルも成膜し、Al 下地層の膜厚を 1.0~4.0 nm まで変化させ膜厚依存性を検討した。膜の構造を図 2.1 に示す。MgZnO 成膜は 200°C、250°C、300°C と成膜温度を変えて成膜条件を検討し、ガラス基板では 355 nm 程度から吸収が始まるので光学特性評価には合成石英ガラス基板(以下石英基板)上で成膜を行った。電極は Au を真空蒸着法で In をはんだで形成した。

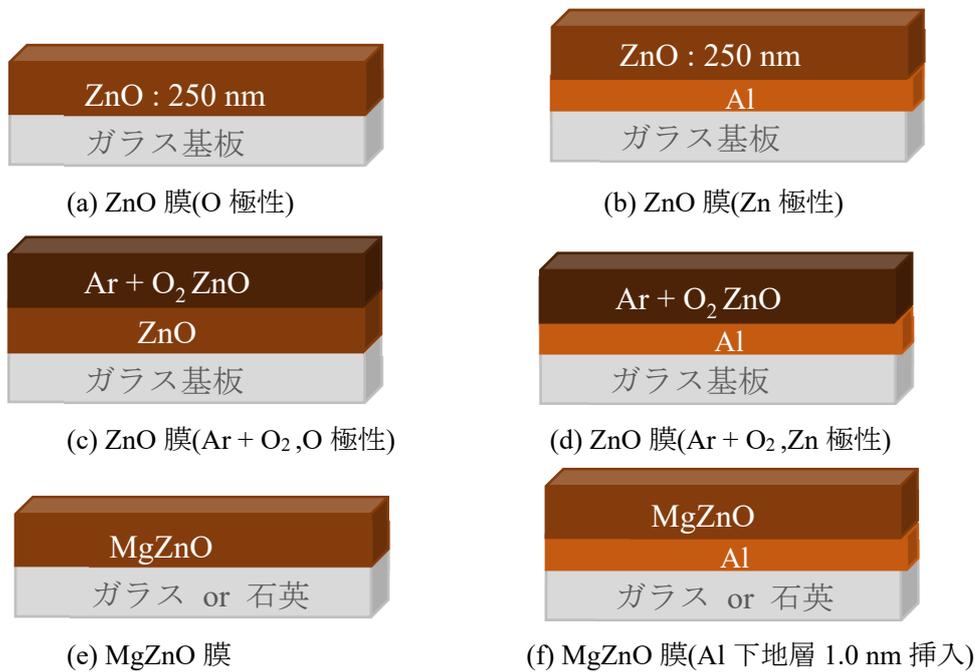


図 2.1 ガラス基板上に成膜した薄膜

2.1 成膜装置

2.1.1 DC/RF マグネトロンスパッタ装置

本研究では、ZnO、MgZnO、Al 膜の成膜にマグネトロンスパッタ装置(ULVAC, CS-L)を用いた。スパッタリングは、真空 (10⁻⁵ Pa 程度)に保持したチャンバー内に Ar ガスや O₂ ガスを導入、成膜を行う材料(ZnO、Al、MgZnO)のターゲットに 1~2 kV の直流(DC)高電圧や高周波(RF)電圧を印加することによってグロー放電を発生させる。このことにより、Ar 原子を電離させることで発生した Ar イオンがターゲットの表面をたたき、ターゲット物質をはじき出すことでガラス基板上にターゲット材料を成膜する方法である。ターゲットの下に配置した磁石によって発生する磁場により、効率よくターゲットに Ar イオンを集めることが可能である[31]。また、膜厚を均一に成膜するためガラス基板を回転させて成膜を行った。表 2.1~表 2.3 に本研究での成膜条件を示す。

表 2.1 ZnO 成膜の成膜条件

成膜装置	マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC, CS-L)
基板	無アルカリガラス基板
基板温度	300 °C
印加電力	RF 150 W
導入ガス	Ar : 35 sccm ~ 36 sccm, O ₂ : 1.0 sccm
成膜圧力	1 Pa
基板回転速度	10 rpm
ターゲット	ZnO

表 2.2 Al 成膜の成膜条件

成膜装置	マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC, CS-L)
基板	無アルカリガラス基板
基板温度	無加熱基板上 室温 (約 23 °C)
印加電力	RF 25 W, DC 50 W
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	Al

表 2.3 MgZnO 成膜の成膜条件

成膜装置	マグネトロンスパッタ装置 (ULVAC, CS-L)
基板	無アルカリガラス基板, 合成石英基板
基板温度	200°C, 250°C, 300°C
印加電力	RF 150 W
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	MgZnO (ZnO : MgO = 75 : 25mol%)

2.1.2 サンプルカットと評価位置

スパッタ法で成膜を行っ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た。カットしたサンプルでホール測定、XPS 測定、光導電特性の測定を行った。また、スパッタ法での成膜は膜厚を均一に成膜するためガラス基板を回転させ成膜しているが、基板の中心から端まで膜の特性には分布が発生してしまう。本研究で用いたサンプルでは、20 mm ×

20 mm の範囲はおおよそ同様な特性を示すものであった。よって、本研究の特性評価には、中心に近い位置である 20 mm×20 mm の範囲のサンプルを測定に用いた。

2.1.3 真空蒸着装置

本研究では、マグネトロンスパッタ法で成膜した ZnO 膜上に Au 電極を真空蒸着法で成膜した。真空蒸着法とは、 10^{-3} ~ 10^{-2} Pa 程度の圧力下で金属あるいは金属酸化膜を抵抗加熱法または電子ビーム加熱法で蒸発させ、加熱された基板の上に金属または金属酸化物を膜として蓄積させる方法である。成膜速度はスパッタ法と比べて早く、純度の高い電極の成膜が可能であるといった利点がある[32]。図 2.2 に蒸着装置の概略を示す。本研究では、抵抗加熱法によって Au ワイヤを蒸発させ、金属マスクを用いて約 ϕ 1.0mm の Au 電極を形成した。

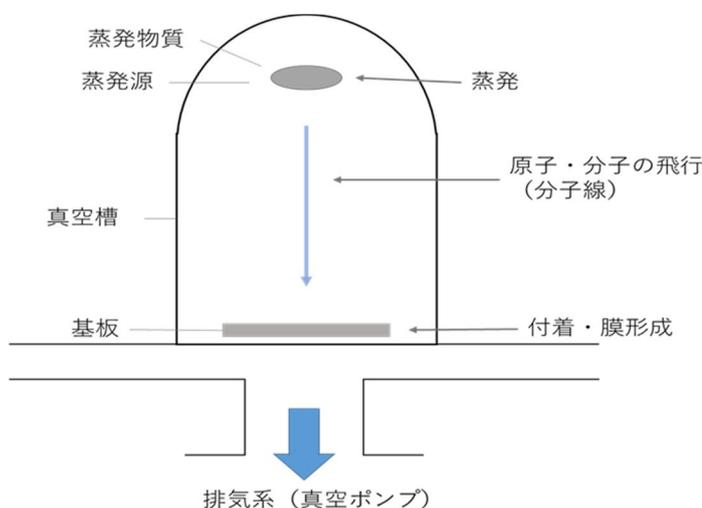


図 2.2 真空蒸着装置の概略

2.2 電気特性評価

2.2.1 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。図 2.3 に現象のモデルを示す。Hall 効果とは、x 方向に電流を流しているものに対し z 方向に磁界をかけると、キャリアは磁界によって y 方向のローレンツ力を受けながら運動し、y 方向に蓄積されたキャリアによって電界が生じる現象である。Hall 効果測定とは、外部磁場によって生じる電流方向と垂直方向の起電力を測定し、キャリア密度を求める方法である[32]。4 つの端子を 10 mm×10 mm 角に切り出したサンプルの 4 隅に接触させ、膜面に対して垂直に磁界を加えてホール測定を行った。本研究では van der pauw 法を用いてシート抵抗の測定を行った。O₂ ガスを導入したサンプルは高抵抗であったため、スパッタガスとして Ar のみで成膜した ZnO 薄膜のキャリア密度、シート抵抗、移動度、抵抗率を測定した。なお、本研究では、測定時の電極の接触不良や接触位置によって生じる電圧のばらつきを考慮するため、一回測定するごとに 90° 回転させて 4 回測定した平均値を結果とした。

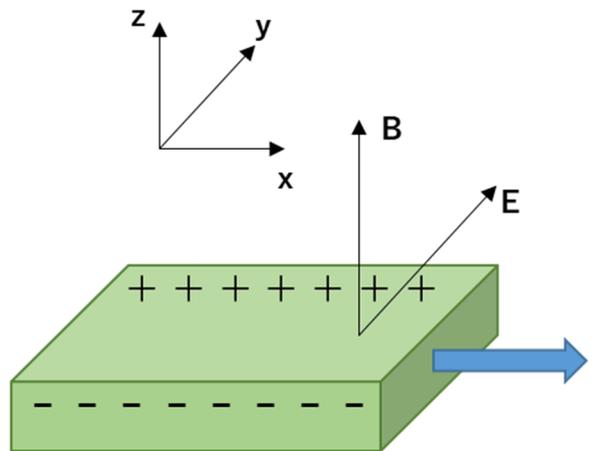


図 2.3 Hall 効果

2.3 光学特性評価

2.3.1 分光光度計(HITACHI,U-4100)

本研究では、光学特性の評価に紫外－可視－近赤外分光光度計(HITACHI,U-4100)を使用した。図 2.4 に概略図を示す。光源として紫外線領域に重水素ランプ(D₂)、可視光－近赤外線領域にヨウ素タングステンランプ(W₁)を使用している。ベースラインを 100%として試料を透過、または、反射した光の強度を検出器で検出し、透過率、反射率をそれぞれ測定することができる。本研究では 200 nm~2500 nm の波長範囲で測定を行った。また、基準ミラーの位置を変えることで透過率・反射率の測定が可能な 5° , 30° 正反射付属装置を用いて入射角 5° , 30° で測定した。

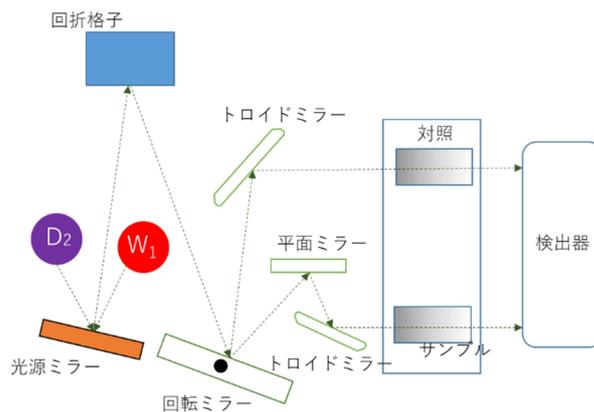


図 2.4 分光光度計概略図[29]

2.4 極性評価

2.4.1 X 線光電子分光装置 (XPS)

本研究では、成膜した ZnO 膜の極性評価方法として X 線光電子分光装置(XPS)により測定した

価電子帯スペクトルを用いた。X線光電子分光装置の概略を図 2.5 に示す。本研究では X 線源として単色化 AlK α 収束線源(アルバック・ファイ社)を使用し、アナライザは EW4000 電子アナライザ(シエンタオミクロン社)を使用した。光電子分光法は、試料に X 線を照射することで励起された電子が飛び出してくる光電効果を用いており、試料から飛び出した光電子の運動エネルギーを測定する。固体中の電子の結合エネルギー E_B は、測定した光電子の運動エネルギー E_K と試料に照射する X 線の光子エネルギー $h\nu$ 、仕事関数 ϕ から、 $E_B = h\nu - E_K - \phi$ で求めることができる。試料の電子状態や表面原子の化学結合状態や電子状態を分析することが可能である[31]。

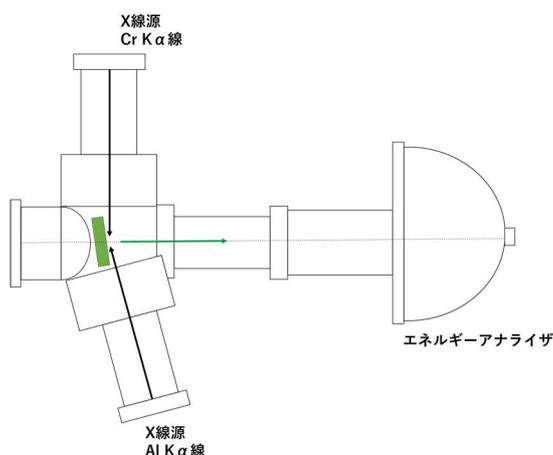


図 2.5 X 線光電子分光装置の概略[31]

2.5 光導電特性評価

2.5.1 光源

光導電効果評価で使用した光源は、2種類の UV-LED 光源 (Ocean Insight、L365A、L310A)を UV-A と UV-B として使用した。使用した光源の仕様を表 2.4 に示す。LED 光源からの光は光ファイバによって導かれ、光ファイバから射出する光をレンズで照射範囲を絞り、サンプル上の電極間位置に照射した。表 2.4 に示した強度は、光ファイバおよび集光レンズを透過後のサンプル位置で、パワーメータ (コヒレント・ジャパン社、FIELDMATE 品番 1098297)とパワーセンサー (コヒレント・ジャパン社、OP-2 UV 品番 0755L10R)を用いて測定した。

表 2.4 使用した光源の条件

	L365A, L310A
波長 (nm)	365, 310
照射範囲 (mm)	約 $\phi 7$
レンズ	あり(焦点距離 10 mm)
強度 (mW / cm^2)	0.0136, 0.00545
FWHM (nm)	12, 16

2.5.2 半導体デバイスアナライザ(Agilent Technologies,B1500A)

光導電特性評価では、光電流の時間変化の測定(I-t 測定)、電極の接合評価のための電流—電圧特性(I-V 特性)の測定に半導体デバイスアナライザ(Agilent Technologies,B1500A)を使用した。図 2.6 に使用した半導体デバイスアナライザのモジュール、表 2.5 に図 2.6 中の番号に応じたモジュールの説明を示す。I-t 測定及び I-V 特性の測定には②, ③の B1511A のモジュールを使用した。2 つのモジュールは測定時に②は SMU4、③は SMU3 として名前が振られて区別される。図 2.6 の青枠で囲われている部分は SCUU(SMU CMU Unify Unit)であり、電気測定装置と接続する端子である[33]。

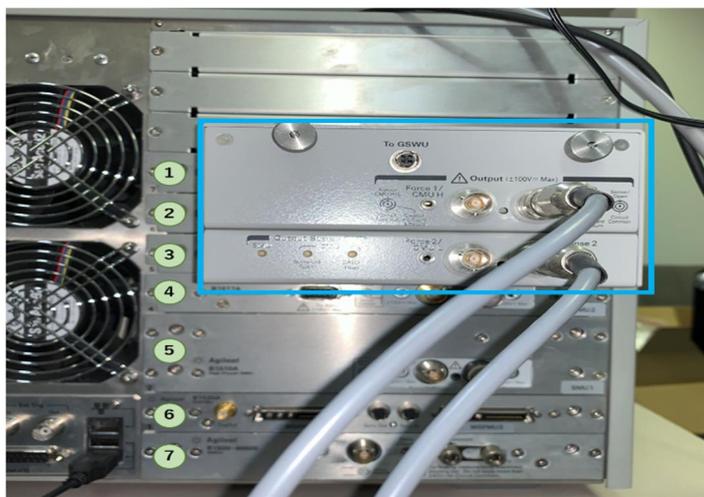


図 2.6 半導体デバイスアナライザのモジュール

表 2.5 半導体デバイスアナライザのモジュール名と説明

番号	モジュール名	説明
①	B1520A	C-V測定時に使用し、周波数を1kHz~5MHzまで変えることができる
②、③	B1511A	100mA/100Vの電流電圧出力、10fA/0.5uVの電流電圧測定分解能がある
④	B1517A	100mA/100Vの電流電圧出力、10fA/0.5uVの電流電圧測定分解能がある
⑤	B1510A	1A/200Vの電流電圧出力、10fA/0.5uVの電流電圧測定分解能がある
⑥	B1530A	10ns分解能の任意波形が生成できる
⑦	B1500-66605	グラウンドユニットが搭載されている

3 章 ZnO 薄膜の特性評価

3.1 ZnO 薄膜の極性制御・評価

ZnO 透明導電膜は Zn 極性 ZnO 上で電気特性が向上すること[27]、ガラス基板上における AZO 成膜で Al 下地層を挿入することで電気特性が改善されること[30]から、Al 下地層による極性変化の可能性を考えた。ガラス基板上での Al 下地層の挿入で ZnO の極性が変化すれば、これまでにない ZnO 極性制御法となる。そこで、Al 下地層の膜厚依存性を調べるために Al 膜厚を 1.0~4.0 nm と変化させて電気特性と光学特性を評価した。

3.1.1 Al 下地層膜厚依存性の特性評価

まず、Al 下地層の膜厚依存性を調べるため電気特性と光学特性の評価を行った。電気特性評価の移動度とキャリア密度の結果を図 3.1(a),(b)に示す。図 3.1(a),(b)から電気特性についてはほぼ Al 下地層の膜厚依存性はなく移動度とキャリア密度ともに Al 下地層を 1.0 nm 挿入しただけで 2 倍程度向上した。*c* 軸配向が良いとされているイオンプレーティング法で成膜した Zn 極性 ZnO 膜を下地として ZnO を本研究と同じ成膜条件でスパッタ成膜したサンプルのキャリア密度と Hall 移動度は、 $6.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、 $30 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であり[27]、Al 下地層を 1.0 nm 挿入したサンプルは同程度の電気特性が得られたため極性の違いと考え XPS の価電子帯スペクトルで極性を確認した。

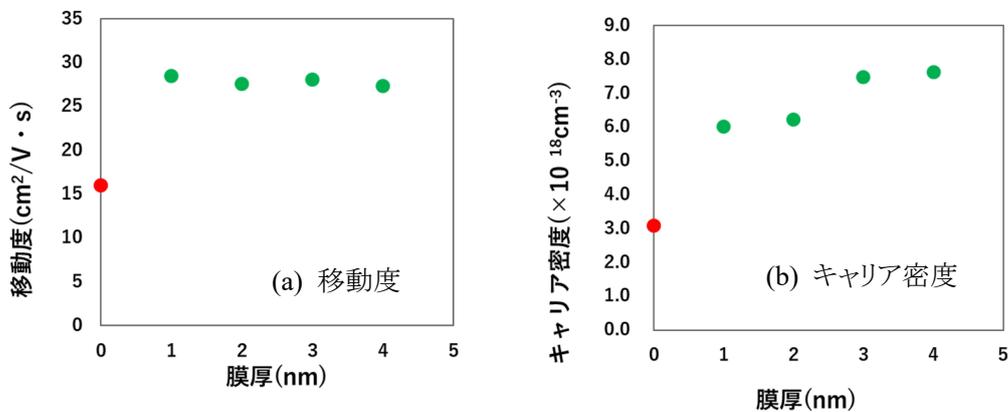


図 3.1 移動度とキャリア密度の Al 下地層膜厚依存性

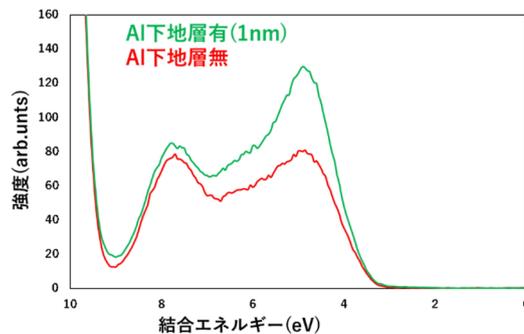


図 3.2 XPS による価電子帯スペクトルの比較

図 3.2 に XPS によって測定した価電子帯スペクトルの比較を示す。結合エネルギー 5 eV 付近の構造に大きな違いが観測された。Al 下地層有(1.0 nm)のように結合エネルギー 5 eV 付近に強度が高いピーク構造を示す場合は Zn 極性であり、Al 下地層無のように結合エネルギー 8 eV 付近の構造と 5 eV 付近のピーク構造の強度が同程度だと O 極性とされている[25][34][35]。よって、Al 下地層を挿入せずにガラス基板上に ZnO を成膜した場合は O 極性であるが、Al 下地層には Zn 極性 ZnO 多結晶薄膜を成長させる効果があることがわかった。

Al 下地層の膜厚を変化させた場合の ZnO 薄膜の透過率、吸収係数を図 3.3(a),(b)に示す。図 3.3(a),(b)から Al 下地層 3.0 nm 以上で透過率が減少、吸収係数が増加した。また、4.0 nm では目視で着色がみられた。図 3.4 にガラス基板上に成膜した膜厚 2 nm の Al 膜の Al 2p スペクトルを示す。Al 膜に金属成分が残っていると Al 2p スペクトルの低結合エネルギー側の約 71 eV 付近にピークがみられる。膜厚 2 nm では金属のピークとされる低結合エネルギー側でのピークがみられず、完全に酸化している。よって Al 下地層の 3 nm 以上では挿入した Al 下地層が酸化しきらず金属成分が残ったため透過率が減少、吸収係数が増加し 4.0 nm で着色したと考えられる。

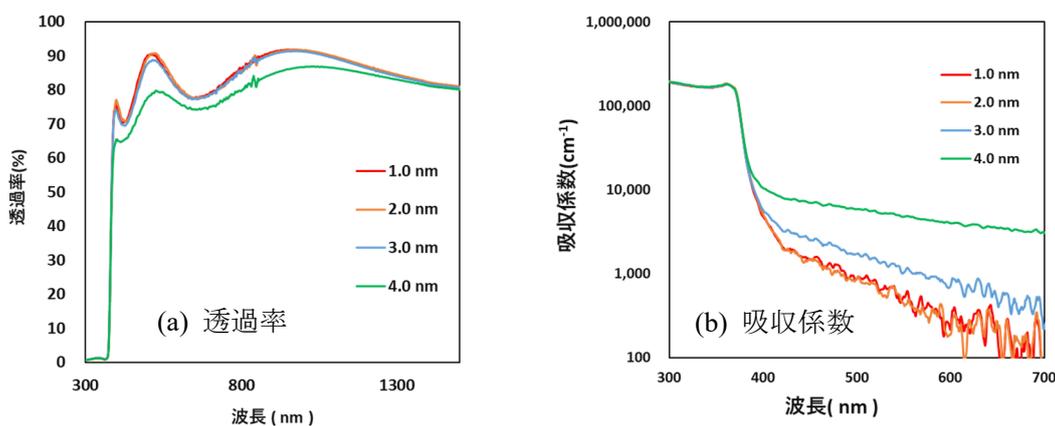


図 3.3 光学特性の Al 下地層膜厚依存性評価

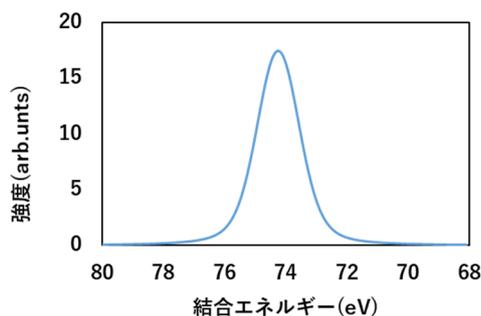


図 3.4 Al 膜の Al 2p スペクトル

以上の結果から、本研究では酸化して透過性の高い膜厚 1.0 nm の Al 下地層を挿入して成膜した ZnO 薄膜を Zn 極性、Al 下地層を挿入せずにガラス基板上に成膜した ZnO 薄膜を O 極性として光導電特性の評価を行った。

3.1.2 電極の検討

本研究の光導電型 UV センサーではオーミック接合の電極を用いるため、電極に使用する金属の検討を行った。ZnO は Au を電極に用いた場合、ショットキー接合をとりやすい[33]。本研究でも O 極性ではオーミック接合をとっていたが、Zn 極性では図 3.5 のようなショットキー接合をとりやすく安定しなかった。その際に光導電特性評価を行うと図 3.6 のように光導電特性の評価が行うことができなかった。電極での接合は使用する金属の仕事関数によって決まるため Au (仕事関数 5.47 eV)より低い金属である Al (仕事関数 4.20 eV)、In (仕事関数 4.08 eV)を候補にし、今回ははんだで簡単につけることが可能な In を電極に使用し、図 3.7、図 3.8 に示すように作成する ZnO 膜の極性に関係なくオーミック接合をとるようにした。以降の測定では電極にはすべて In を用いることにした。φ 約 3 mm の円形で電極間の距離は約 2 mm で 2 端子とした。

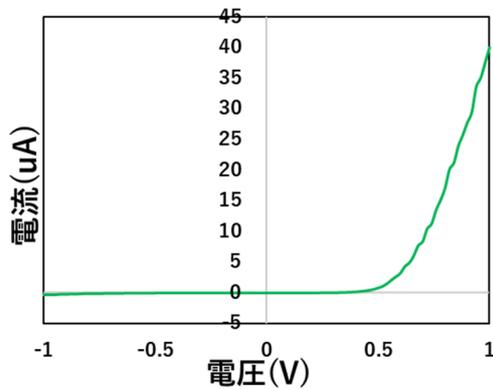


図 3.5 I-V 特性(Zn 極性 Au 電極)

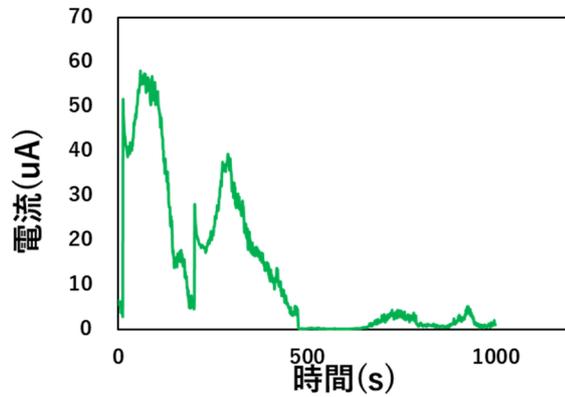


図 3.6 光導電特性 (Zn 極性 Au 電極)

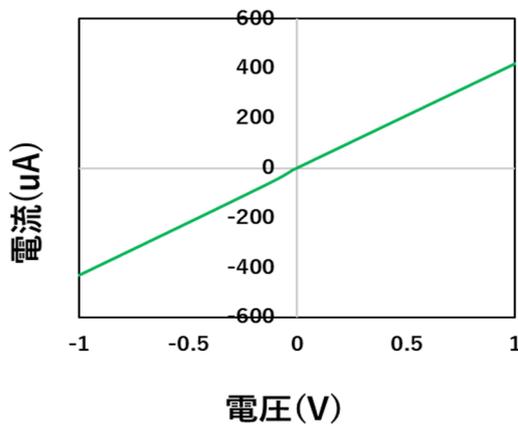


図 3.7 I-V 特性 (Zn 極性 In 電極)

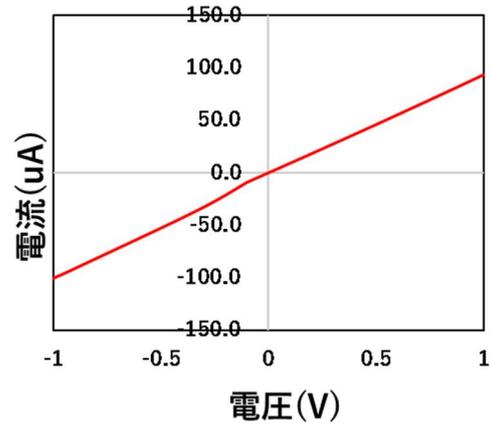


図 3.8 I-V 特性 (O 極性 In 電極)

3.2 極性による ZnO 薄膜の光導電特性の違い

極性による光導電特性の比較のため 1.0 V の定電圧を印加し、Zn 極性、O 極性の ZnO 膜の光導電特性評価を行った。O 極性 ZnO 膜、Zn 極性 ZnO 膜の波長 365 nm の UV 光に対する光導電特性を図 3.9 (a), (b) に示す。ここで、光導電特性評価では、UV 照射(波長 365 nm)を 200 秒間

行い、200 秒後に UV の照射を止めて電流の時間変化の測定を行った。UV 照射前の電流(暗電流)は、Zn 極性に比較して O 極性の場合が低くなった。これは、図 3.1 に示したように、Zn 極性に比較して O 極性の方が Hall 移動度とキャリア密度が低く、抵抗率が高いことによると考えられる。UV 照射を開始してから、20 秒程度で電流は飽和する傾向を示し、UV 照射を止めるとともに電流は数 100 秒にわたって緩やかに減少した。

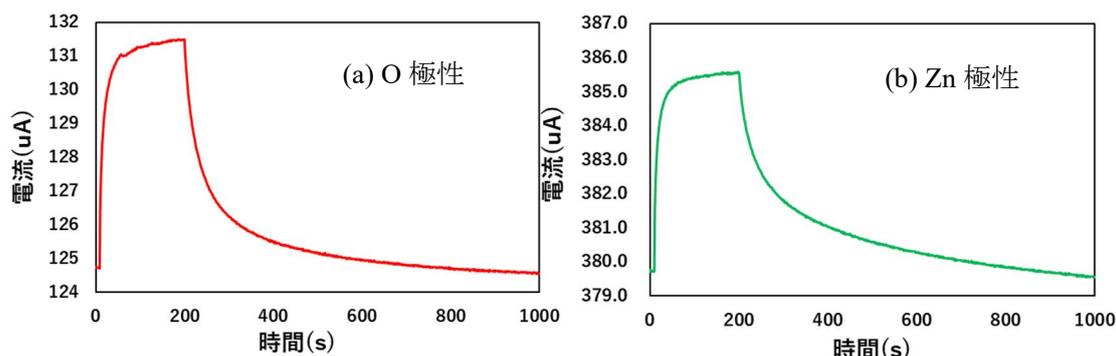


図 3.9 光導電特性評価

UV 照射停止後の減衰特性や感度など、Zn 極性と O 極性の光導電特性を比較するために、下記の式 3.1、および、式 3.2 を用いて規格化光応答と感度をそれぞれ求めた。

$$\text{規格化光応答} = \frac{(I - I_d)}{(I_h - I_d)} \cdots \text{(式 3.1)}$$

$$\text{感度} = I/I_D \cdots \text{(式 3.2)}$$

ここで、 I は測定電流、 I_d は UV 照射停止後最終電流値、 I_h は UV 照射時の最高電流値、 I_D は暗電流である。

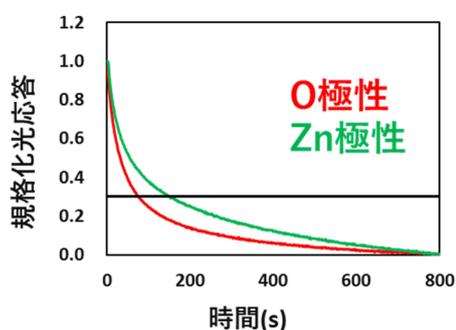


図 3.10 光応答速度 (減衰)

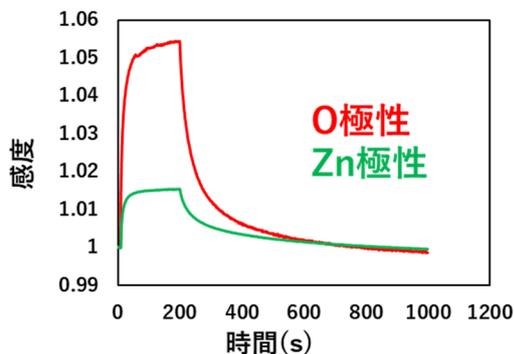


図 3.11 感度

図 3.10 に減衰特性を示す規格化光応答、図 3.11 に感度を示す。図 3.10 の規格化光応答は UV 照射を止めた時間(照射開始後 200 秒)を 0 秒として光電流の減衰特性を比較した。減衰時

間は、O 極性よりも Zn 極性の方が遅いことが明らかである。図 3.10 の光応答の減衰時間について、全体の減衰時間として時定数を次のように見積もった。指数関数の減衰では、時定数に相当する時間 τ で信号強度は $1/e$ (≈ 0.367) となる。よって、図 3.10 の黒線で示すように電流が UV 照射を停止してから 0.3 まで減衰する時間を時定数に相当するとして比較した。O 極性では 69 秒、Zn 極性では 134 秒となり、UV センサーとしては遅い特性である。さらに暗電流の値に減衰するまでどちらも数 100 秒の間電流が流れ続けた。このような現象は UV 照射を止めても酸素空孔にトラップされた電子により電流が流れ続ける永続的光導電特性として知られている[36][37]。そのため、減衰時間が遅かった Zn 極性では O 極性に比べて酸素空孔が多いと考えられる。

次に、図 3.11 に示すように、O 極性が Zn 極性よりも感度が高くなった。これは、ZnO 単結晶の結果と一致する[38]。式 3.2 で定義された感度は、暗電流値 I_D と光照射時の電流値 I_h で定義されている。図 3.1 の Hall 測定の結果では、Zn 極性より O 極性の方が高抵抗であり、 I_D の減少により感度が高くなったとも考えられる。そこで、光照射によるキャリアの増大の観点から考察するために、電流をキャリア密度に換算する。本研究では、電圧を 1 V 印可して I-t 測定を行ったので電流値 I は、ホール移動度 μ 、キャリア密度 N 、電極間の距離 L 、断面積 A を用いて、

$$I = \frac{\mu q A}{L} N \quad \cdots \text{(式 3.3)}$$

で与えられる。ここで、 q は電気素量である。光照射前後でホール移動度に変化しない、光電流は多数キャリアの伝導電子が主であると仮定すると、式 3.2 の感度の最大値は、光を照射していないときのキャリア密度 N_D と光照射によるキャリアの増加分 ΔN を用いて、

$$\frac{I_h}{I_D} = \frac{N_h}{N_D} = \frac{N_D + \Delta N}{N_D} = 1 + \frac{\Delta N}{N_D} \quad \cdots \text{(式 3.4)}$$

で与えられる。図 3.1 の Hall 測定の結果では、Zn 極性のキャリア密度は O 極性の 2 倍程度であった。ZnO などの酸化物半導体での残留キャリアの起源は、水素との関連性も議論されているが、基本的には酸素空孔に由来するとされてきた[36][37]。このことは、酸素空孔は O 極性より Zn 極性の方が多いとされる減衰時間からの予想と矛盾しない。しかし、図 3.11 の感度は、O 極性では Zn 極性の 3 倍以上になっており、 N_D の減少つまり暗電流 I_D の減少だけでは説明できない。

ZnO 単結晶を UV センサーとして用いる際、雰囲気の影響を受け、表面の酸素の吸着及び脱離反応が光電流の減少する原因であるという報告がある[37][38]。これらのことから、ガラス基板上での極性制御でも、単結晶と同様な極性の効果を示し、Zn 極性の表面では O 極性より雰囲気中の酸素の影響を受けキャリアが失活し感度が低くなったと考えられる。

3.3 ZnO 膜(Ar 成膜)の光応答メカニズムに関する考察

ZnO の光導電効果の理想的なプロセスを図 3.12 に示す。ZnO のバンドギャップを超えるエネルギーを持つ UV 領域の光子が入射すると価電子帯の電子を伝導帯に励起し、電子-正孔対が生成される。光励起で増加する伝導電子と正孔により、電流が増加する。これが光導電効果である。UV の照射を停止すると、伝導電子と正孔が再結合し流れる電流が減少する。

理想

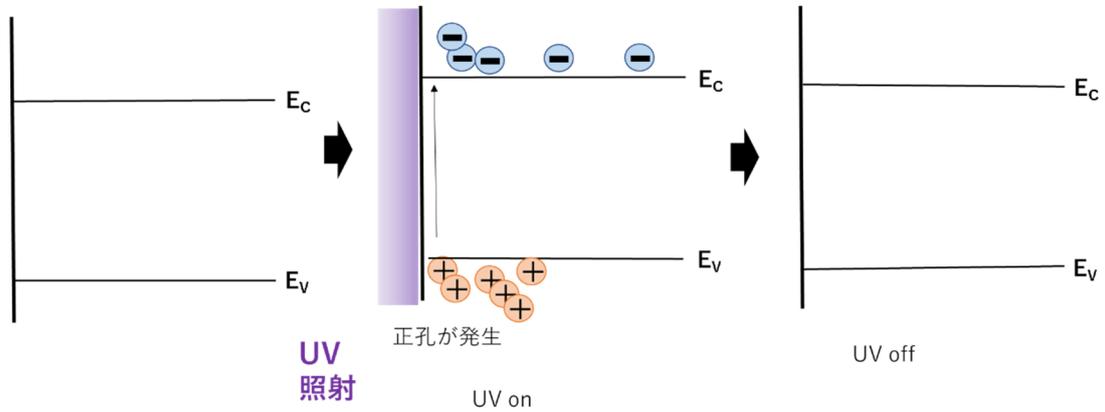


図 3.12 理想的な光導電効果

しかし、実際に ZnO を紫外線センサーとして用いるときには、雰囲気ガス分子の脱離・吸着や酸素空孔が感度や光応答特性に大きな影響を及ぼす[37][38]。図 3.13 に、Ar のみで成膜した ZnO 膜(以下 ZnO 膜(Ar 成膜))の表面での酸素分子の脱離・吸着と酸素空孔による電子トラップが光応答特性に与える影響に関するメカニズムのモデル図を示す。

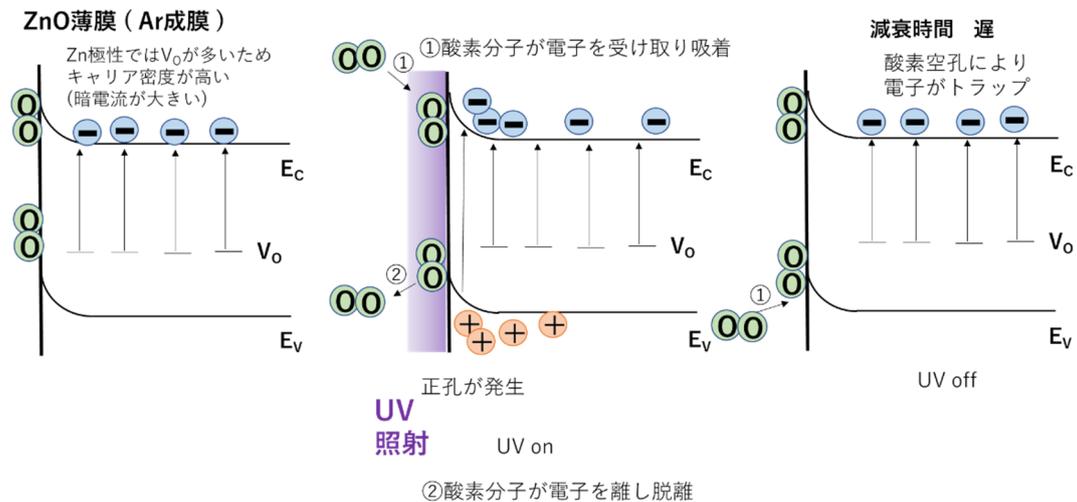


図 3.13 ZnO(Ar 成膜) 薄膜での UV 応答メカニズム

図 3.13 左図の UV 照射前について、ZnO では酸素空孔などの欠陥がドナーとして働くため、残留キャリア密度の大小が光を照射していないときの暗電流に関係する[39]。

図 3.13 中央図の UV 照射中には、光導電効果により電流が増大する。しかし、雰囲気中の酸素の影響について ZnO ナノロッド[37]や単結晶[38]で報告されている。まず、①酸素分子が電子を受け取り表面に吸着する。同時に、②表面に吸着していた酸素分子が電子をリリースして脱離する。①と②のプロセスが起きることで、キャリアの量が変化し光電流に影響するとされている[37][38]。

図 3.13 右図のように UV 照射を停止すると、伝導電子と正孔が再結合し流れる電流が減少する。さらに、酸素分子が吸着することにより、電子がトラップされ伝導電子が減少する効果もある。しかし、酸素空孔 V_O が存在すると、 V_O に捕獲されていた電子が徐々に伝導電子として放出されるため、UV 照射を停止した後も長い時間スケールで電流が流れ続ける。この効果は永続的光導電として知られている[36][37]。

本研究では、O 極性と Zn 極性とで光導電特性に違いがみられた。このことについて図 3.13 のモデルをもとに考察する。前述したように、Zn 極性では O 極性に比較して残留キャリア密度が高く、暗電流も大きくなった。このことから Zn 極性では O 極性に比較してキャリアの起源となる V_O が多いと推察される。そのため、UV 照射停止後の減衰特性はより遅くなったと考えられる。Zn 極性の場合、 V_O が多くなる理由は次のように考えることができる。本研究では、Al 膜を下地層とした Zn 極性、O 極性の ZnO 膜の膜厚を約 250 nm にそろえるために、スパッタ法による成膜時間を O 極性は 2900 秒、Zn 極性は 2400 秒と設定した。つまり、O 極性では Zn 極性よりも成膜速度が遅くなった。これは、O 極性面よりも Zn 極性面の方が成膜中表面への Zn の付着率が高いことに起因している。そのため、Zn 極性膜では Zn の付着率が高く成膜が速く進むことから V_O の生成確率が高く、O 極性よりも増加していると考えられる。 V_O が残留キャリアの起源とすれば、Zn 極性ではキャリア密度が高く暗電流が大きくなり、減衰時間も長くなったと考えると矛盾しない。一方、感度は O 極性の方が高くなるが、暗電流、つまり残留キャリア密度の低下では説明できず、UV 照射中のキャリア密度の増加 ΔN は、O 極性が Zn 極性の 1.5 倍程増加していた。これは、Zn 極性 ZnO 膜では雰囲気中の酸素の脱離・吸着の影響を受けやすいため、光励起によるキャリアの増加が抑えられ、O 極性よりも感度が低くなったと考えられる。

3.4 ZnO 薄膜成膜時の O_2 導入効果

スパッタガスとして Ar だけで成膜した ZnO 膜では、光応答の減衰時間が 100 秒程度と UV センサーとしては課題があった。減衰が遅い原因と考えられる V_O による永続的光導電特性[36][37]の改善のため、ZnO 成膜中に O_2 を 1.0 sccm 導入して酸素空孔 V_O の減少を図った。電気特性は、どちらの極性でもシート抵抗が $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 程度に高抵抗化され評価できなかった。

図 3.14 に O_2 を導入した ZnO 膜の波長 365 nm の UV 光に対する光導電特性を示す。図 3.9 の Ar ガスのみで成膜 (Ar 成膜) した ZnO 膜の特性と比較すると、O 極性、Zn 極性とも光応答時間の大幅な改善が見てとれる。暗電流は、Ar 成膜での ZnO 膜よりも 1/10~1/100000 程度にまで減少し、Ar 成膜とは異なり Zn 極性の方が O 極性よりも低いという結果となった。また、図 3.9 では UV 照射開始から 20 秒ほどで飽和する傾向を示した光電流が、図 3.14 の O_2 を導入したサンプルでは UV 照射中に電流が減少する傾向を示した。また、UV 照射による電流の増加は、O 極性で 6 μA から 4 μA 、Zn 極性では 5 μA から 2 μA となり、Ar 成膜サンプルと比べ小さくなっていった。仮に Hall 移動度が Ar 成膜と等しいとして、式 3.3、式 3.4 の関係から光照射によるキャリア密度の増加分 ΔN を見積ると O 極性では約 0.7 倍、Zn 極性では約 0.4 倍となった。逆に、光照射によるキャリア密度の増加分 ΔN が成膜条件によらず等しいと仮定すれば、光電流の低下は移動度の減少によるとも考

えられる。この場合、成膜中に O_2 を導入したサンプルでは O 極性で約 0.7 倍、 Zn 極性で約 0.4 倍と実効的な移動度が減少し光照射による電流の増加分が減少したと考えられる。

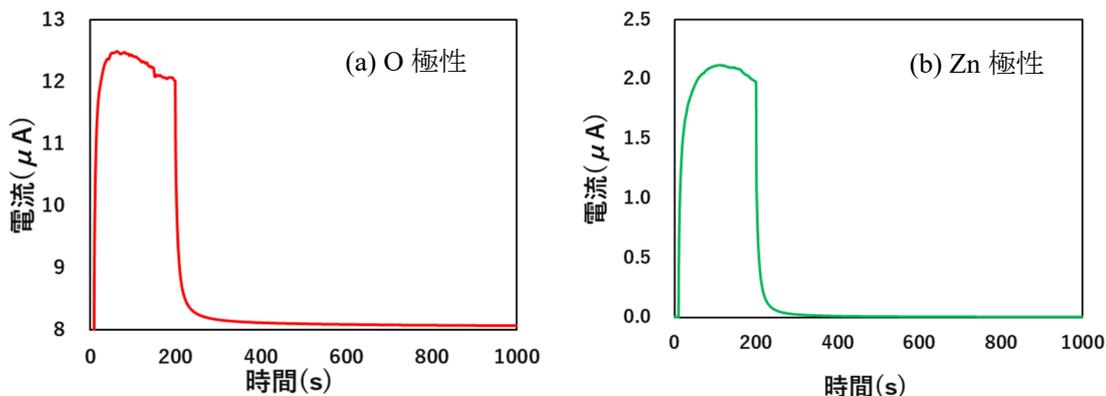


図 3.14 成膜中に O_2 を導入した ZnO 膜の光導電特性評価

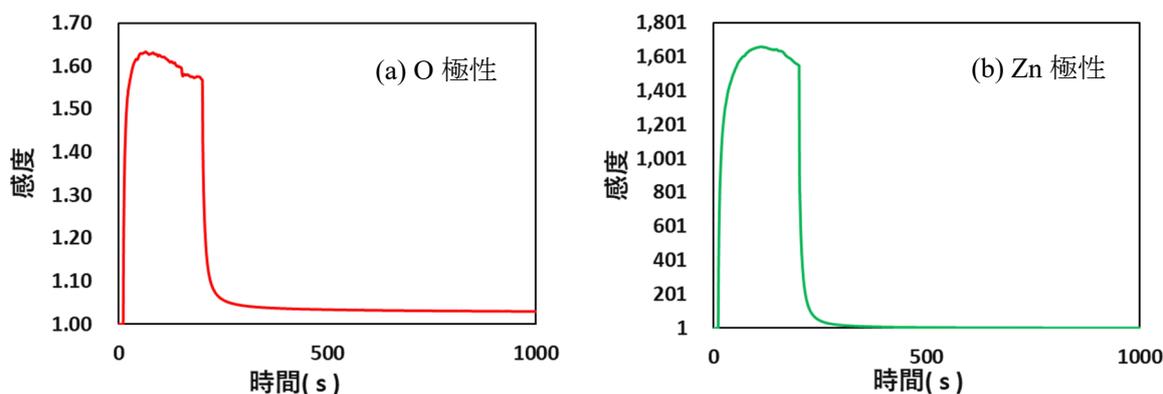


図 3.15 成膜中に O_2 を導入した ZnO 膜の感度

図 3.15 に成膜中に O_2 を導入した ZnO 膜の O 極性と Zn 極性の式 3.2 の感度を示す。 O 極性、 Zn 極性ともに Ar 成膜よりも感度の改善がみられ、特に Zn 極性では、 Ar 成膜の 1.01 程度から、成膜時の O_2 の導入により 1600 程度にまで上昇し大幅な改善が得られた。すでに述べたように、光照射による電流の増加量は、 O 極性、 Zn 極性ともに一桁低下した。このことから、 Zn 極性での大幅な感度の向上は成膜時に O_2 を導入することにより高抵抗化され暗電流が減少した効果と考えるのが妥当である。また、光照射を停止した後の電流の減衰特性に着目すると、全体の減衰時間として 0.3 の時間で見積もった時定数は、 Zn 極性で 9 秒、 O 極性で 6 秒となり、 Ar 成膜に比較して大きく改善された。しかし、 O 極性では急速に下がった後、非常に遅い成分が残る結果となった。

減衰特性については、式 3.5 で示す複数の指数関数でのフィッティングを試みた。図 3.9、図 3.14 の測定値に対して、式 3.5 でフィッティングを行い、 τ_1 (速い成分の減衰時間)、 τ_2 (遅い成分の減衰時間)、 τ_3 (非常に遅い成分の減衰時間)を求めた。

$$I(t) = I_d + A_1 \cdot \exp^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 \cdot \exp^{-(t-t_0)/\tau_2} + A_3 \cdot \exp^{-(t-t_0)/\tau_3} \dots \text{(式 3.5)}$$

式 3.5 中の $I_{(t)}$ は電流値、 I_d は UV 照射停止後の最終電流値、 t は測定した時間、 t_0 は UV 照射を停止した時間、 A_1, A_2, A_3 は τ_1, τ_2, τ_3 に対する振幅である。

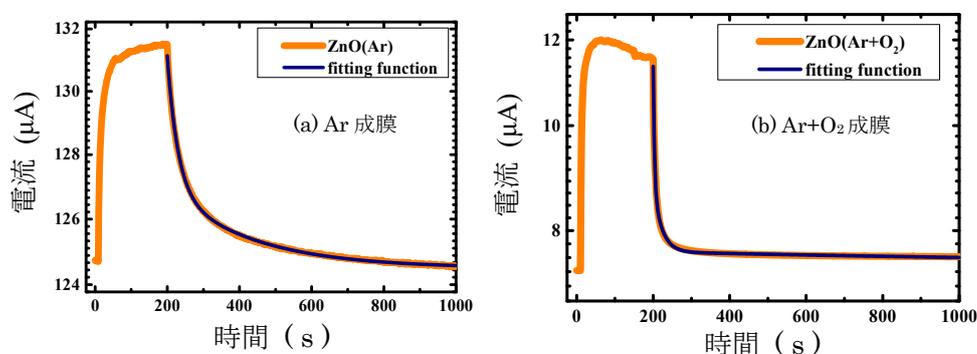


図 3.16 O 極性 ZnO 膜の減衰特性の指数関数によるフィッティング

図 3.16 には、O 極性 ZnO 膜について、Ar 成膜および O_2 を導入した Ar + O_2 成膜の式 3.5 でフィッティングした結果を例として示す。Ar 成膜では 2 つの指数関数、Ar + O_2 成膜では 3 つの指数関数でうまく合わせることが可能であった。また、Ar + O_2 成膜の Zn 極性では、減衰が速く、式 3.5 ではフィッティングできなかったため指数関数 (τ_4, A_4) の項を増やしてフィッティングを行った。また、応答時間(rise)の時定数 τ については、電流値が 0.7 まで上昇した時間として、すべてまとめたものを表 3.1 に示す。

表 3.1 応答時間(rise), 減衰時間 τ , 振幅 A とその割合

	Ar 成膜		Ar+ O_2 成膜	
	O 極性	Zn 極性	O 極性	Zn 極性
rise	13 s	10 s	6 s	9 s
τ_1	29 s	26 s	3 s	0.86 s
A_1	4.2 (64 %)	3.3 (55 %)	2.6 (65 %)	1.0 (52 %)
τ_2	233 s	271 s	22 s	11 s
A_2	2.4 (36 %)	2.7 (45 %)	1.1 (27 %)	0.9 (47 %)
τ_3	—	—	2184 s	44 s
A_3	—	—	0.3 (8 %)	0.02 (1 %)
τ_4	—	—	—	198 s
A_4	—	—	—	0.01 (< 1 %)

応答時間(rise time)は、Zn 極性では、Ar 成膜で 10 秒、Ar + O₂ 成膜で 9 秒と大きな違いは見られなかったが、O 極性では、Ar 成膜での 13 秒から Ar + O₂ 成膜での 6 秒と、応答速度が速くなる傾向を示した。一方、減衰時間では、25 秒程度の比較的早い成分と 250 秒程度の遅い成分で実験結果を再現することができた。Ar 成膜の O 極性と Zn 極性の比較では、O 極性では 233 秒の時定数が Zn 極性では 271 秒と大きくなるとともに、その寄与の割合が高くなっていることが読み取れる。その結果、全体の減衰時間は O 極性よりも Zn 極性の方が遅くなった。Ar+O₂ 成膜では、時定数が 20 秒程度までの速い成分が支配的であり、O 極性では 90 %、Zn 極性では 99 %を占めている。特徴としては、O 極性において、時定数が 2184 秒にもおよぶ極めて遅い成分が 10%程度の寄与で残った。このように、Ar 成膜では速い成分と遅い成分があったのに対し、成膜中に O₂ を導入することで速い成分が 90 %以上を占め、遅い成分の寄与がほとんどなくなることがわかった。

3.4.1 UV センサー応答に対する雰囲気の影響

UV センサー応答に対する雰囲気中の酸素の影響を調べるために、UV 応答中に N₂ ガスを吹き付けて変化について調べた。UV 照射開始中に N₂ ガスを流し始め、N₂ ガス流中で UV 照射を止めた。さらに、UV 照射を止めた減衰過程で N₂ ガスを止めて、電流の時間変化の測定を行った。N₂ ガスを吹き付けた光導電特性(I-t 特性)を図 3.17 に示す。

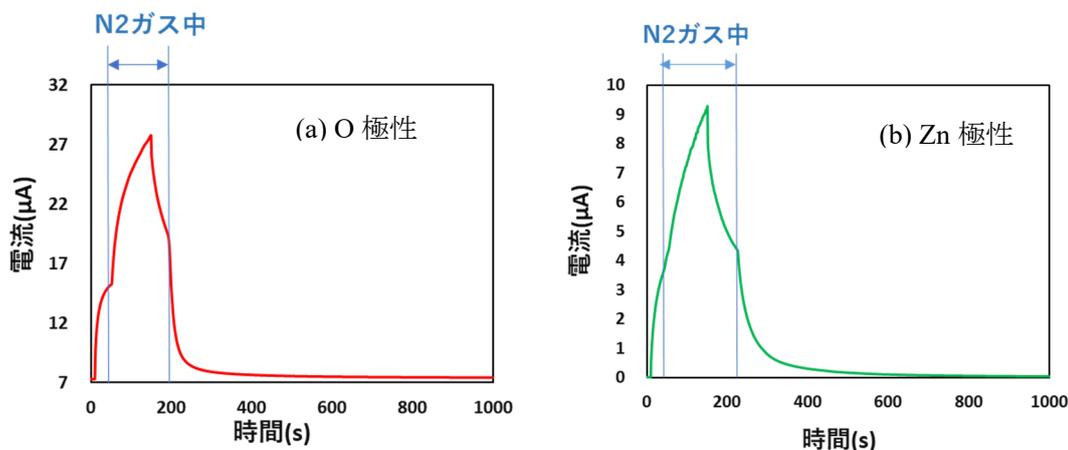


図 3.17 N₂ ガス流吹きかけによるの光導電特性の変化

O 極性、Zn 極性とも UV 照射中、UV 照射停止後のどちらも N₂ ガスの影響を受けた。大気中で UV 照射開始後 50 秒で N₂ を吹きかけると飽和し始めていた光電流が増加した。電流増大の時定数は大気中に比較してわずかに遅くなった。N₂ ガスを吹きかけたまま 150 秒で UV 照射を止めると、電流の増大は低下に転じ、緩やかに減衰した。その後 200 秒で N₂ ガスの吹きかけを止めて大気中に戻すと電流は急激に減少した。このことから、N₂ ガス中では UV 光照射による電流が増大すること、応答時間や減衰時間が遅くなることが分かった。

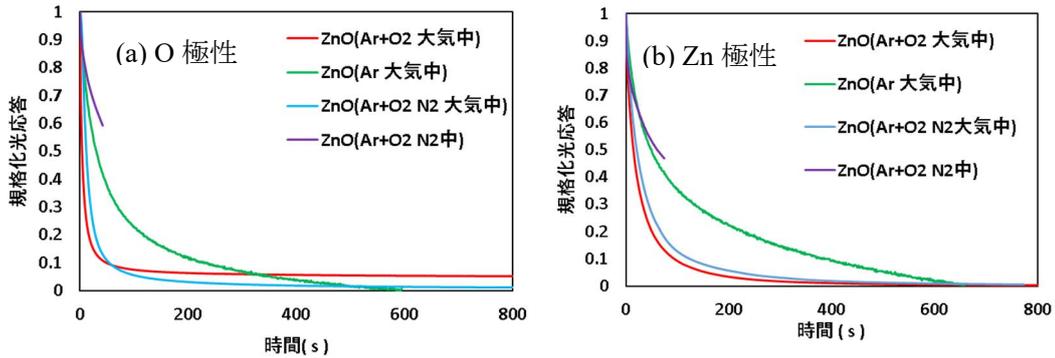


図 3.18 光照射停止後の減衰特性の比較

図 3.18 では、Zn 極性(a)と O 極性(b)それぞれについて、Ar + O₂ 成膜の N₂ ガス中の減衰特性: ZnO(Ar + O₂ N₂ 中)、N₂ ガスを止めて大気中に戻した減衰特性: ZnO(Ar + O₂ N₂ 大気中)を、大気中で測定した Ar 成膜の減衰特性: ZnO(Ar 大気中)と Ar + O₂ 成膜の減衰特性: ZnO(Ar + O₂ 大気中)と比較した。ZnO(Ar + O₂ N₂ 中)は、UV 照射を止めて N₂ ガスを流していた約 50 秒間を抜き出し、ZnO(Ar + O₂ N₂ 大気中)は N₂ ガスを止めた時間を 0 秒としてプロットした。Ar + O₂ 成膜では速い減衰時間が得られたが、N₂ ガス中ではその効果がなくなり、ZnO 膜(Ar 成膜)と同程度まで遅くなっていることが見て取れる。しかし、N₂ ガスを止めて大気雰囲気に戻すと大気中での減衰の速さに戻った。このことから、大気中では酸素分子の吸着・脱離が光導電特性を支配し、N₂ ガス中では酸素の吸着・脱離の効果が失われ ZnO 膜の応答特性が顕在化したと考えた。N₂ ガス中では Ar 成膜と同様の減衰特性を示したことから、成膜時の O₂ 導入によって酸素空孔が減少したのではなく、酸素分子の吸着サイトが増加し、酸素の吸着・脱離により早い減衰特性を示したと考えられる。このことから、UV 照射中、UV 照射停止後の光導電効果のメカニズムについて考察した。

図 3.19 に大気中での、図 3.20 に N₂ ガス中での、Ar + O₂ 成膜の ZnO 膜の UV 照射中、照射後の光応答メカニズムについて示す。

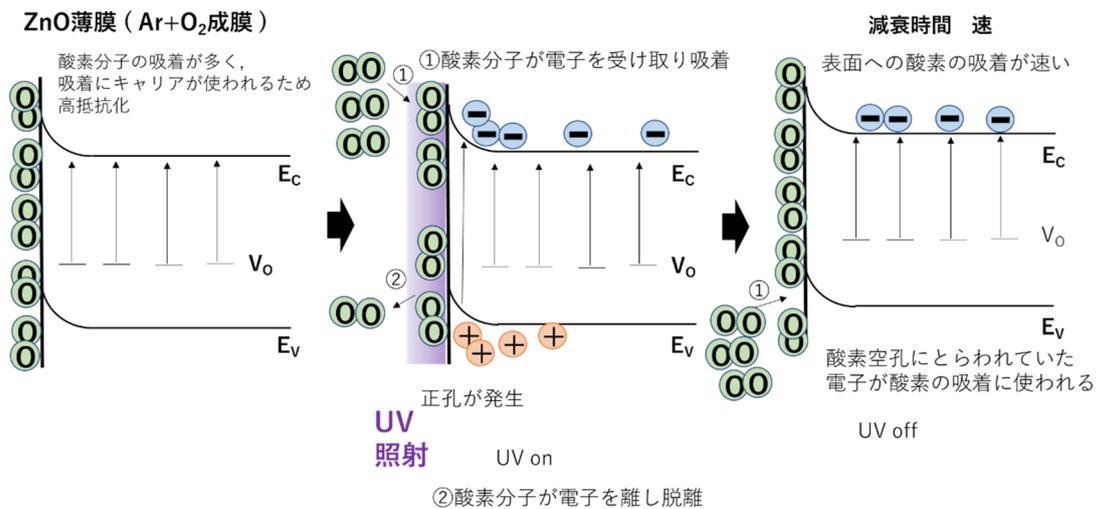


図 3.19 ZnO(Ar+O₂ 成膜)の大気中での UV 照射の光応答メカニズム

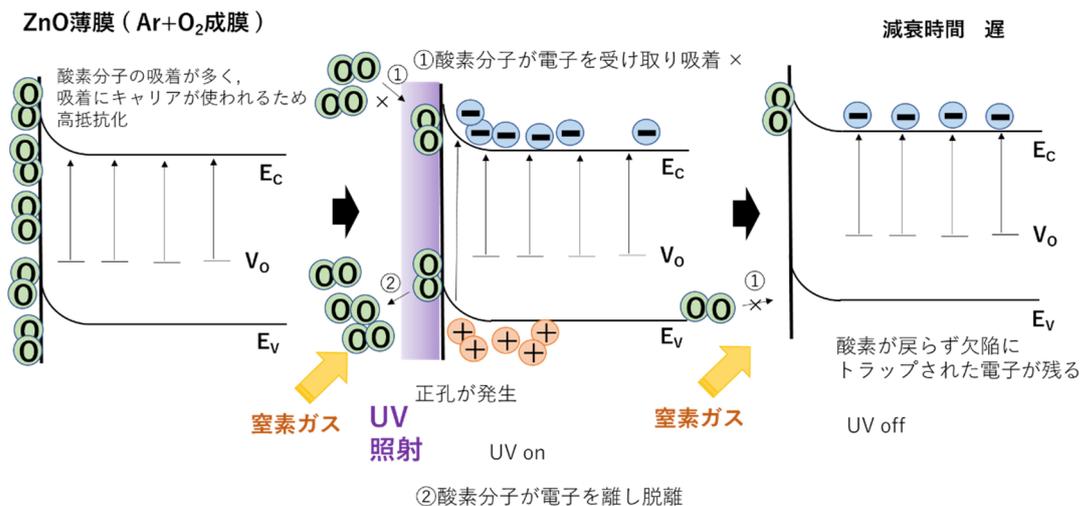


図 3.20 ZnO(Ar+O₂成膜) の N₂ ガス中での UV 照射の光応答メカニズム

図 3.19、図 3.20 左図のように、成膜時の O₂ の導入による酸素空孔の抑制は限定的であり、残留キャリアの多くは表面や粒界に吸着した酸素によって捕獲されて高抵抗化していると考えた。次に、図 3.19 中央の大気中での UV 照射中は、①雰囲気中の酸素分子が電子を捕獲し表面に吸着する、②表面に吸着していた酸素分子が捕獲していた電子をリリースし脱離する、これら2つのプロセスが光電流を抑制(感度を低下)すると考えられ、Ar 成膜に比較するとこのプロセスがより顕著になり、一度飽和して減少に転じる振る舞いが見られたと考える。図 3.19 右図の UV 照射停止後は、表面や粒界への酸素の吸着速度が速くキャリアは失活すると考えられる。そのため、減衰時間は短く、Ar 成膜で見られたような遅い成分が焼失したと考えられる。

図 3.20 中央の N₂ ガス中での UV 照射中は、②の酸素分子の脱離は発生するが N₂ ガスを流しているため①の酸素分子の吸着は起こらないと考えられる。光電流が減少する主要因となる①の酸素分子の表面吸着反応がなくなり N₂ ガス中では光電流が大きく増大したと考えられる。しかし、光電流の増加はゆっくりであるのは②の酸素分子の脱離によるものだと考えた。②の酸素分子の脱離プロセスについて『I.酸素分子が脱離時に伝導帯に電子をリリースすることで電流が増加している』、『II.酸素分子が脱離時にリリースした電子が正孔と再結合することで消滅する』、この2パターンプロセスが考えられる。図 3.20 右図の N₂ ガス中で UV 照射を停止した場合、酸素の吸着・脱離によって隠されていた酸素空孔による永続的光導電効果[36][37]が顕在化し、Ar 成膜と同程度にまで減衰時間が遅くなったと考えた。

酸素空孔を減少させるために成膜中に O₂ を導入したが、N₂ ガス流入中の減衰時間は Ar 成膜の場合と変わらなかった。よって、Ar + O₂ 成膜でも酸素空孔は減少せずに、表面や粒界に吸着する酸素が増加し高抵抗化したと考えられる。3.3 節で、Ar 成膜の Zn 極性 ZnO 膜は雰囲気中の酸素の影響を受けやすいと考察した。成膜中に導入した O₂ ガスの影響も Zn 極性がより大きく、O 極性よりも高抵抗化したと考えた。

4 章 MgZnO 薄膜の特性評価

4.1 RF マグネトロンスパッタ法による成膜とバンドギャップの評価

UV-B 領域でのみ応答を示す紫外線センサーの開発のために Mg を添加することでワイドギャップ化を図った。ターゲットとして MgZnO 焼結体 (ZnO : MgO = 75 : 25mol%) を用いて成膜温度を 200°C、250°C、300°C と変えて成膜した。また、ZnO の極性制御の知見から、Al 下地層を挿入して 200°C、300°C で成膜した。バンドギャップの評価のために、分光透過率、分光反射率から吸収スペクトルを求めた。一方、電気特性評価はサンプルのシート抵抗が高抵抗用の測定器で計測できないほど高抵抗化され評価できなかった。

図 4.1(a) に無アルカリガラス基板上に成膜した MgZnO 膜の入射角 5° で測定した分光反射率の成膜温度依存性を示す。反射率の測定では薄膜の干渉効果を考慮し、入射角を 5°、30° と変え評価を行った。入射角に依存しないピークをバンドギャップ E_g に対応する反射として、それぞれの分光反射率の矢印(300°C: 緑、250°C: 紫、200°C: 水色)のところで E_g を見積もった。200°C では 3.98 eV(波長 311 nm)、250°C で 4.13 eV(波長 300 nm)、300°C で 4.20 eV(波長 295 nm) となった。図 4.1(b) に無アルカリガラス基板上に基板温度 300°C で成膜した MgZnO 膜の Al 下地層の有無での分光反射率を示す。矢印のピーク(Al 下地層有: 緑)で E_g を見積もると、Al 下地層を挿入した MgZnO 膜では 4.11 eV(波長 302 nm) が得られた。

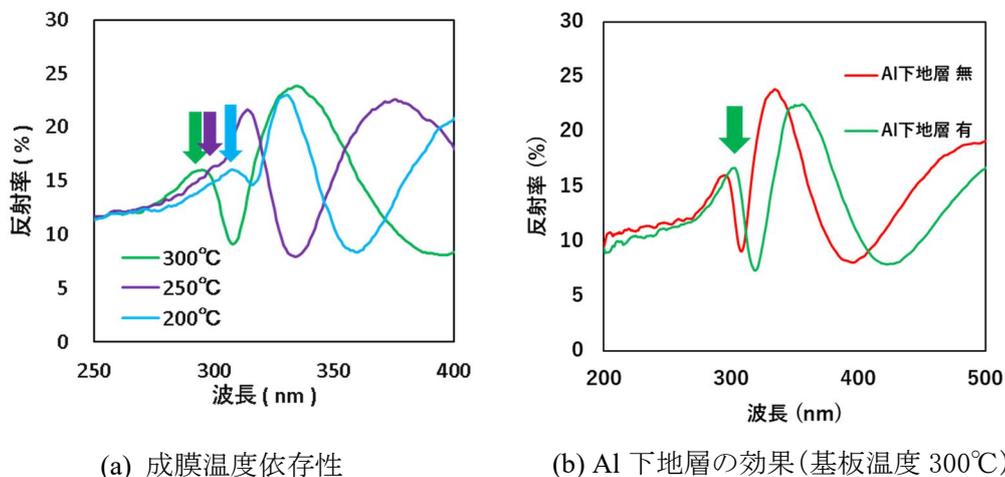


図 4.1 反射スペクトル(無アルカリガラス基板上)

入射角を変え評価を行ったが、反射率での E_g の見積もりは図 4.1 のように干渉縞の影響があり傾向をとらえることは出来るが、その精度には限界がある。また、無アルカリガラス基板上での成膜なので約 355 nm あたりから基板による吸収がありその影響が懸念される。そこで、対象となる波長領域で透明な合成石英基板上に成膜し、透過率、反射率から式 4.1 を用いて吸収係数 α を求めた。図 4.2 に合成石英基板サンプルについて、 $h\nu$ に対する $(\alpha h\nu)^2$ プロットの成膜温度依存性を示す。ウルツ鉱型 MgZnO は直接遷移型なので、バンドギャップによる光吸収は式 4.2 で与えられる。

$(\alpha hv)^2$ を hv に対してプロットした図 4.2 において、 $(\alpha hv)^2$ の直線部分を外挿して切片となる光子エネルギーを E_g として求めた。また、参考文献[40]からバンドギャップとサンプル中の Mg 含有量をプロットし近似式から今回作成した合成石英基板上 MgZnO 膜の Mg 含有量を計算し導出した。求めたバンドギャップ及び Mg 含有量をまとめたものを表 4.1 に示す。

合成石英基板上のサンプルについて、 E_g を反射率で見積もった場合 200°C で 4.02 eV(波長 308 nm)、250°C で 4.09 eV(波長 303 nm)、300°C で 4.17 eV(波長 297 nm)となり成膜温度が高い順にバンドギャップの大きくなっていく傾向は一致するが、吸収スペクトルで見積もった値との差異が大きかった。無アルカリガラス基板上 MgZnO についても、吸収スペクトルから E_g を評価した場合、200°C で 3.91 eV(317 nm)、250°C で 3.99 eV(波長 311 nm)、300°C で 4.11 eV(波長 302 nm)となり基板の吸収がない合成石英基板上でのサンプルとほぼ変わらない値が得られた。以上のことから、バンドギャップの見積もりに基板の吸収の大きな影響はないと判断した。

$$\alpha = \frac{1}{d} \times \log\left(\frac{100-R}{T}\right) \quad \dots \text{(式 4.1)} \quad (d: \text{膜厚 (cm)}, T: \text{透過率}, R: \text{反射率})$$

$$\alpha \propto \frac{A(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}}{hv} \quad \dots \text{(式 4.2)}$$

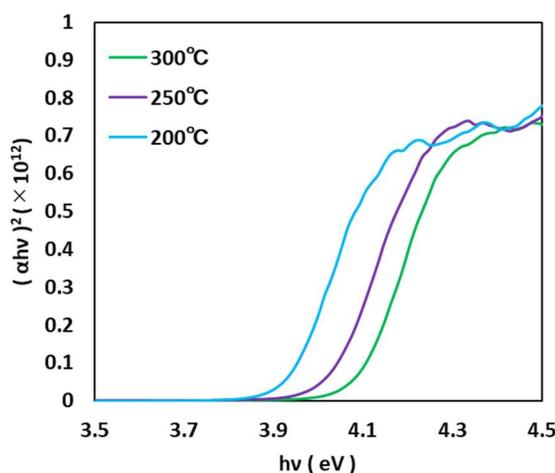


図 4.2 $(\alpha hv)^2$ からの MgZnO 膜 (石英基板) のバンドギャップの見積もり

表 4.1 バンドギャップと Mg 含有量

基板	サンプル	Eg / 波長	Mg 含有量
		$(\alpha hv)^2$ 導出	
合成石英	200°C	3.93 eV / 316 nm	25.3 %
	250°C	4.02 eV / 309 nm	29.6 %
	300°C	4.09 eV / 303 nm	32.9 %

基板温度 200°C では、ほぼターゲットと同様で Mg 含有量が 25.3 % であった。成膜温度 250°C では Mg 含有量が 29.6 %、300°C では Mg 含有量が 32.9 % となった。成膜温度が高くなるとターゲ

ットの Mg 含有量よりも多くなってバンドギャップは大きくなる傾向を示した。Zn は Mg に比べ蒸気圧が高いため、膜の成長過程で成長面から再蒸発しやすい。成膜温度が高くなると Zn が再蒸発しサンプル中の Mg の割合が増えてバンドギャップが大きくなったと考えられる。ポリイミド上や P 型シリコン上での MgZnO 成膜[13][40]の傾向ともよく一致した。このように、RF マグネトロンスパッタによるガラス基板上の MgZnO 膜でも、Mg 組成が基板温度に強く依存することが明らかとなった。

4.2 MgZnO 薄膜の光導電特性評価

2 種類の波長 365 nm、310 nm の光源を使用して MgZnO 膜の光導電特性評価を行った。ZnO 膜と同様に UV 照射を 200 秒で止めて電流の時間変化の測定を行った。図 4.3 に波長 365 nm での光導電特性を示す。成膜温度 200°C、250°C では UV-A 領域の波長 365 nm の光に応答したが 300°C のサンプルは応答を示さなかった。また、200°C、250°C では暗電流の値まで下がりきらずかなり遅い減衰成分が残った。図 4.4 に UV-B 領域の波長 310 nm の光に対する光導電特性を示す。光源 310 nm では成膜温度 200°C、250°C、300°C の全てのサンプルで応答を示した。基板温度

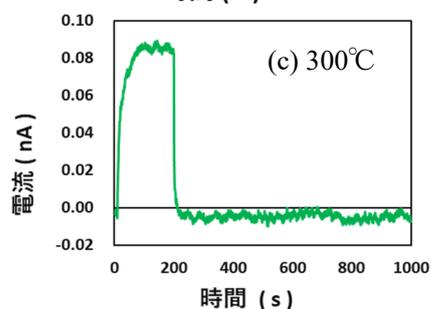
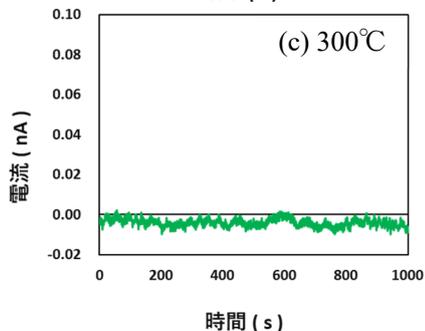
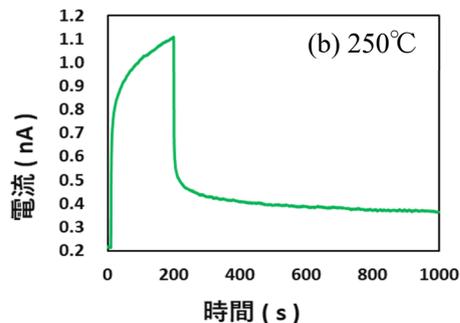
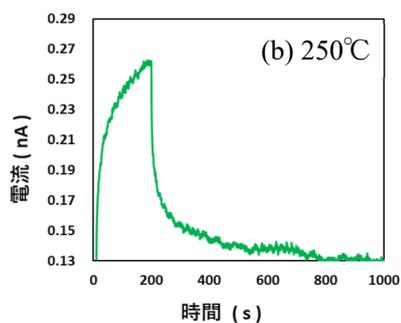
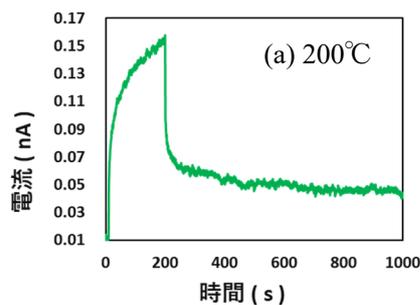
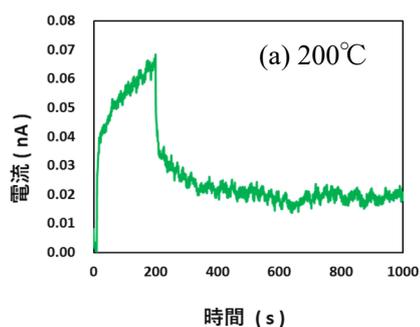


図 4.3 光導電特性 (光源波長 365 nm)

図 4.4 光導電特性 (光源波長 310 nm)

300°Cのサンプルの光応答の時間特性は、UV 照射停止後約 1 秒で光電流は 30%程度まで減衰し、約 2 秒で暗電流の値まで減衰する速い減衰速度を示した。しかし、200°C、250°Cのサンプルでは、波長 365 nm の時と同様に暗電流の値まで下がりきらずに遅い減衰成分が残る結果となった。

まず、応答波長の基板温度依存性について議論する。300°Cで成膜した MgZnO 膜では、波長 365nm の LED 光に応答せず、波長 310nm の LED 光にのみ応答した。よって、ターゲット MgZnO (ZnO : MgO = 75 : 25mol%)を用いて成膜した場合、成膜温度 300°Cで UV-B 領域の波長にのみ応答する MgZnO 薄膜を成膜することができた。しかし、波長 365 nm の UV 光の光子エネルギーは、4.1 節で示した E_g よりも小さい。図 4.5 に MgZnO 成膜温度別の吸収係数 α と波長のグラフを示す。図 4.5 での約 350~370 nm の黒い線の範囲は、今回使用した紫外線 LED (365 nm)の光源スペクトルの半値全幅 (FWHM)を示している。黒い線の範囲(約 350~370 nm)は、4.1 節で示した E_g よりも低エネルギー側であるが、応答があった 200°C、250°Cではこの領域まで裾吸収が続いており吸収の立ち上がり波長(吸収端)がみられる。しかし、300°Cではバンドギャップの高エネルギー側へのシフトのために黒い線の範囲では吸収がない。よって、200°C、250°Cのサンプルはバンドギャップより低い裾吸収によって光励起され波長 365 nm の紫外線 LED(約 350~370 nm)にも応答したと考えられる。MgZnO のような混晶では、混晶の場所によるゆらぎや粒界での結晶の不完全性のために E_g より低エネルギー側に裾吸収が広がる可能性がある。このことから UV 照射による応答は少なくとも光吸収の励起によるものと考えられる。

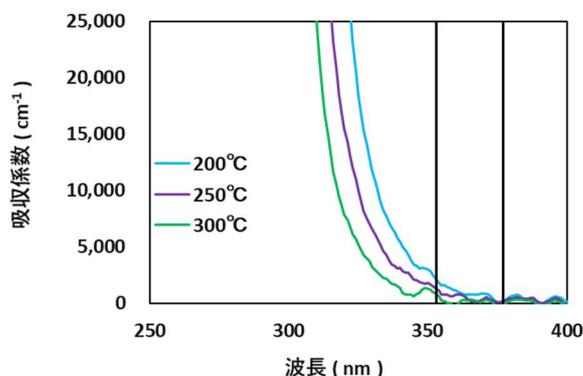


図 4.5 MgZnO 成膜温度別の吸収係数 α

MgZnO 膜ではすべてのサンプルで高抵抗化し、暗電流が ZnO 膜のサンプルと比べて大幅に低くなった。高抵抗化の要因は、キャリア密度と移動度の減少によると考えられるが、酸素空孔の減少や酸素の吸着、欠陥などが考えられるが、Hall 効果測定ができなかったので明確な議論はできない。

4.3 UV 照射中の雰囲気の影響

MgZnO 膜の UV 照射中の雰囲気の影響を調べるため波長 310 nm の UV-LED 光源を用いて N₂ 雰囲気中の光導電特性評価を行った。光導電特性を図 4.6 に示す。この測定では、UV 照射を始めて約 50 秒で N₂ ガスを流し始めた。照射開始後 150 秒で UV 照射を止め、照射を止め

てから約 10 秒後に N_2 ガスの吹きかけも停止した。UV 照射中の応答において N_2 ガスを吹きかけると光電流の増加がみられた。この振る舞いは、図 3.16 と同様であった。次に、 N_2 ガス中で UV 照射を停止すると、電流は急激に低下した。 N_2 ガスを停止すると、 300°C では暗電流の値まで減少したが 200°C 、 250°C のサンプルでは暗電流の値まで減少せず非常に遅い成分が 1,000 秒経過後も残る結果となった。第 3 章で示した O_2 を導入した ZnO 膜の光電流の減衰特性では、 N_2 ガス中と大気中とで異なる振る舞いを示したのに対し、MgZnO 膜では減衰特性に対する雰囲気の影響はほとんど見られなかった。

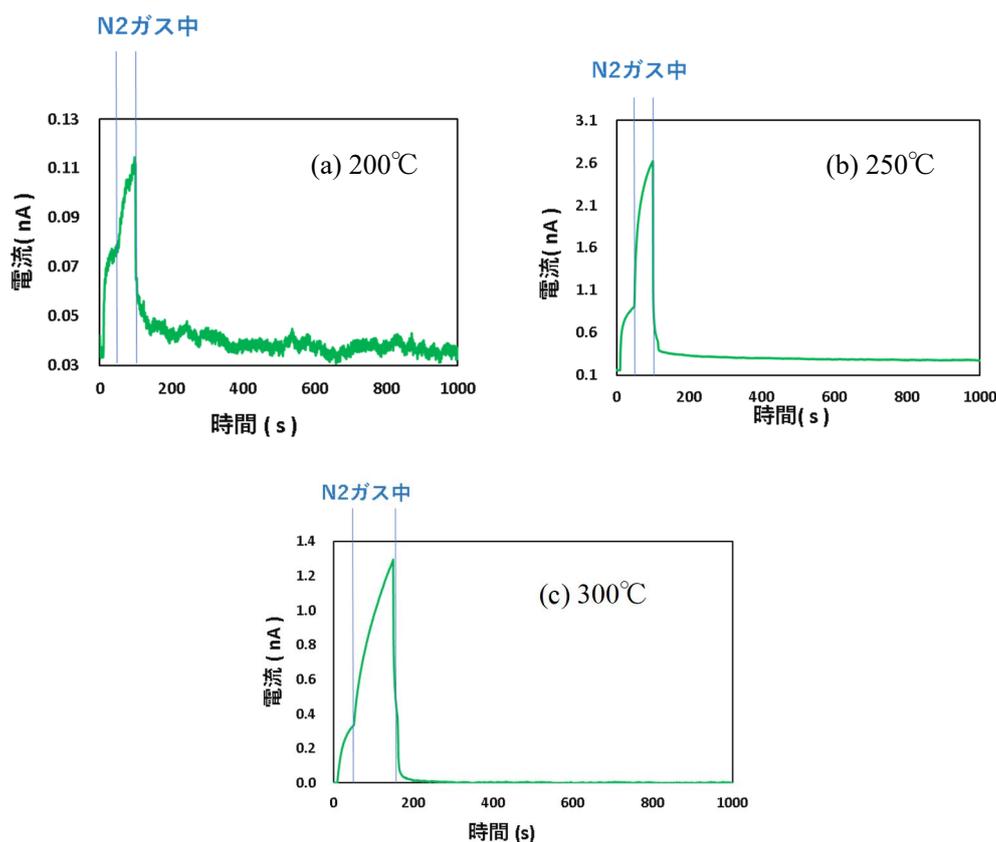


図 4.6 N_2 ガス中の光導電特性評価

光応答の時間特性への雰囲気の影響をより詳細に比較するために、第 3 章で示した O_2 を導入した ZnO 膜 ($Ar + O_2$ 成膜) の結果図 3.16 (b) と MgZnO 膜 (300°C) の結果図 4.6 (c) の拡大図を図 4.7 に示す。UV 照射中に N_2 ガスを吹きかけると光電流は大きく増加した。この電流増加の時定数は、 $Ar + O_2$ 成膜 ZnO で 55 秒、MgZnO 膜 (300°C) で 56 秒と同程度であった。 N_2 ガス中で UV 照射を停止後の電流の減衰特性を比較すると、 $Ar + O_2$ 成膜 ZnO では 120 秒程度で大気中と比べると遅くなり、 Ar 成膜の ZnO 膜と同程度まで遅くなった。 N_2 ガス中を止めて大気中に戻した場合は、大気中と同程度の速さまで回復した。これらの減衰特性の変化は、酸素空孔による影響として考察した。一方、MgZnO 膜では UV 照射を停止後、 N_2 ガス中でも電流は急激に低下する様子が

明らかであり、大気中と同程度であった。ZnO 中の Mg は Zn-O 結合と比べて Mg-O 結合のイオン分率が高いため、Mg は O を取り込みやすく、結果的に材料中の酸素空孔の減少させる働きがあることが報告されている[41-43]。このことから、MgZnO 膜では酸素空孔の減少によって、Ar + O₂ 成膜 ZnO で見られた N₂ ガス中での遅い減衰時間は観測されなかったと考えた。MgZnO の酸素空孔の減少は、MgZnO の高抵抗化にも寄与していると考えられる。

このように、MgZnO 膜では、UV 照射中は雰囲気の影響を受けるが、UV 照射後の減衰時には雰囲気の影響はほとんど受けていないことがわかった。これらの結果から、UV 照射中に電流が増大する応答特性と UV 照射停止後の減衰特性の時間応答は、異なるメカニズムで変化していると考えられる。

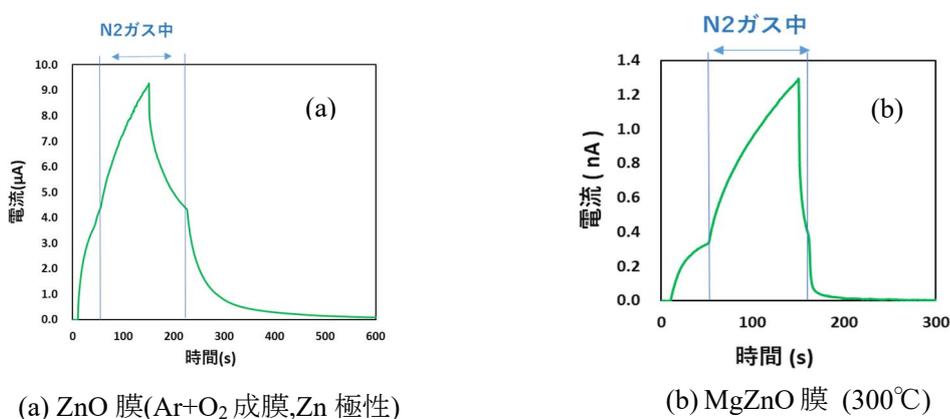


図 4.7 拡大した N₂ ガス中の光導電特性

4.4 MgZnO 膜の光応答メカニズムに関する考察

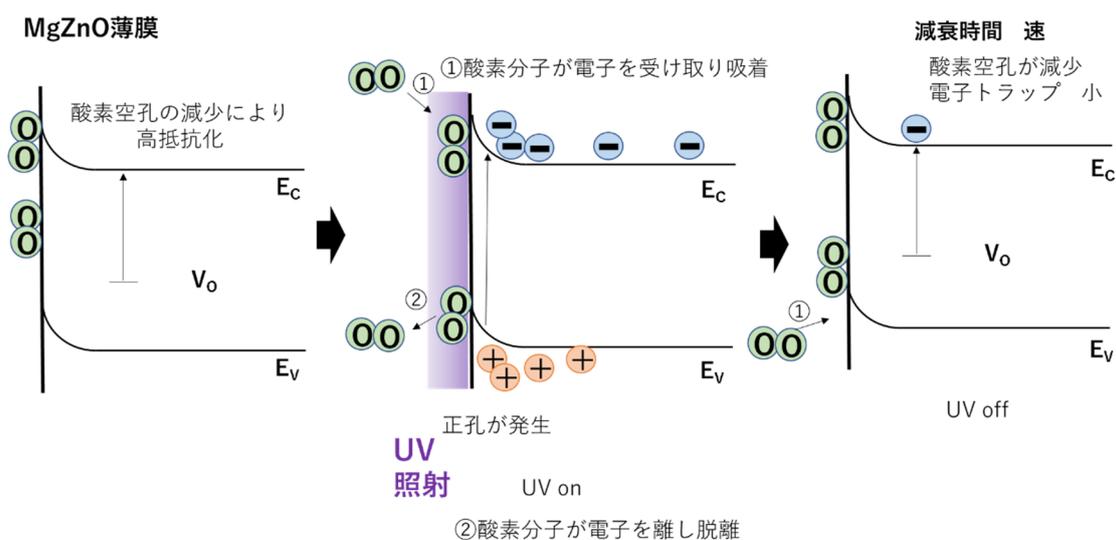


図 4.8 MgZnO 膜の大気中での UV 照射の光応答メカニズム

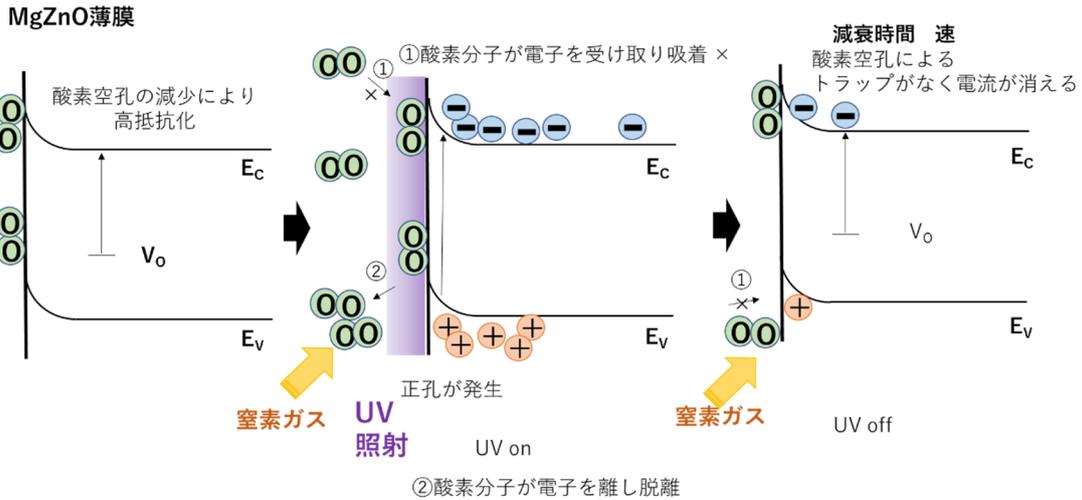


図 4.9 MgZnO 膜の N₂ ガス中での UV 照射の光応答メカニズム

図 4.8 に MgZnO 膜の大气中での UV 照射による光応答メカニズムを示す。図 4.8 左図のように、MgZnO 膜では、酸素空孔 V_o の低減や酸素の吸着によって高抵抗化している。図 4.8 中央図のように、バンドギャップより光子エネルギーの大きな UV 光が照射されると、光励起キャリアが電流を増加させる。このとき、①酸素分子が表面に吸着するプロセスと、②表面からの酸素の脱離が競合し、応答時間や減衰時間に影響を及ぼす。②表面酸素の脱離について、3 章では『I. 酸素分子が脱離時に伝導帯に電子をリリースすることで電流が増加』、『II. 酸素分子が脱離時にリリースした電子が正孔と再結合することで消滅』の2つのメカニズムを仮定した。4.2 節では、MgZnO 膜では光吸収による励起で応答していることがわかった。このことから、紫外線による直接的な酸素の脱離よりは、光励起による正孔を介した酸素の脱離と考えた。つまり、I. ではなく II. のプロセスが脱離によって起きていると考察した。①と②のプロセスはキャリアを減少させる方向に働き、大气中では光電流が減少、感度の低下を引き起こす。

図 4.9 に MgZnO 膜の大气中での UV 照射による光応答メカニズムを示す。MgZnO 膜でも、ZnO と同様に UV 照射中に N₂ ガスを流すと光電流が増加した。N₂ ガス中では酸素がないことから、光電流を減少させる①酸素分子が電子を捕獲して吸着するプロセスは抑制される。キャリアを減少させるプロセスが抑制されるために、電流が増大すると考えることができる。UV 照射中では i) 表面への酸素吸着による光電流の低下、ii) 表面酸素の脱離による光電流の低下、iii) 電子-正孔対の光励起による光電流増大の3つが UV 光応答に関与しており、N₂ ガス中では ii と iii の競合で応答時間が遅いと考えられる。これらは、MgZnO 膜と ZnO 膜とに共通していた。

MgZnO 膜では UV 照射を止めた時の N₂ ガスの影響は図 4.6(b) のようにほぼ受けていなかった。これは、前述したように、MgZnO 膜の酸素空孔が ZnO 膜よりも少ないためと考える。酸素空孔によって、N₂ ガス中での減衰時間が遅くなる ZnO に対して、酸素空孔の少ない MgZnO 膜では、酸素空孔由来のキャリア増加のメカニズムが働かないことから、N₂ ガス中でも減衰特性がほとんど

変化しないと考えられる。

4.5 Al 下地層の効果

光源 2 種類(310 nm, 365 nm)を用いて MgZnO 膜に Al 下地層を挿入することによる光導電特性への効果を調べた。図 4.10 に光導電特性評価を示す。まず、図 4.10(a)において光源 365 nm の光導電特性評価では Al 下地層を入れていないものと同様に光応答を示さなかった。図 4.9(b)の光源 310 nm の光導電特性評価では応答を示し、光電流は Al 下地層を入れていないものに比べ約 7 倍の値となった。また、応答時間では Al 下地層を入れていないサンプルよりも遅くなったが、減衰時間はほぼ変わらずに Al 下地層を挿入したサンプルは約 2 秒で最大の電流値から 30%の電流値まで減衰した。

次に本研究で使用した光源 310 nm 付近の Al 下地層を挿入したサンプルと挿入していないサンプルの吸収スペクトルを図 4.11 に示す。MgZnO 膜は成膜する際に O 極性だと Mg 含有量が増加し、Zn 極性だと減少する報告がある[6]。また、Mg 含有量を変化させることでバンドギャップを変えることが可能である[22]。Al 下地層を挿入したサンプルの光電流が増加したのは図 4.11 のように 310 nm 付近の吸収係数が Al 下地層を挿入したときに増加しているため光電流も増加したと考えられる。反射率スペクトルを図 4.12 に示す。ZnO 膜では、Al 下地層を挿入することにより極性が反転し Zn 極性となった。MgZnO 膜で Al 下地層により反射スペクトル全体が長波長側にシフトしたのは、MgZnO 膜を成膜する際に Al 下地層を挿入することで Zn 極性となることが影響して、MgZnO 膜の Mg 含有量が減少したためと考えられる。

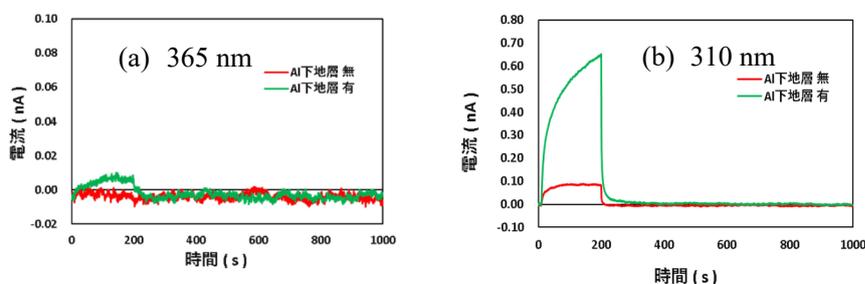


図 4.10 光導電特性に対する Al 下地層の効果

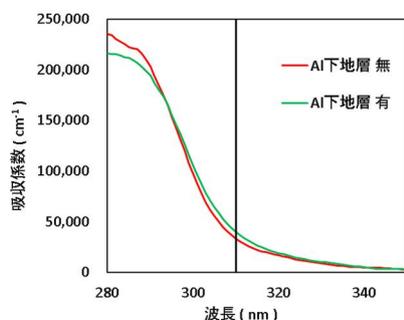


図 4.11 吸収スペクトル

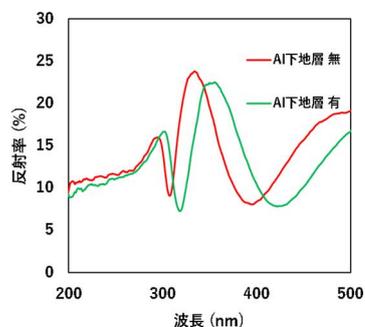


図 4.12 反射率スペクトル

4.5 MgZnO の問題点

成膜 3 か月後に光導電特性評価を行うと成膜後すぐの特性と変わっており、サンプルが経時変化していた。図 4.13 に 300°C で成膜した MgZnO 膜の成膜後すぐと成膜 3 か月後の波長 310 nm と波長 365 nm の UV 光に対する光導電特性評価を示す。どのサンプルも光電流が大きくなり、250°C、200°C では光応答速度はあまり変わらず、300°C では Al 下地層の有無にかかわらず応答が遅くなった。また、成膜温度が高くなるにつれて光電流が上がり続けるような傾向を示した。さらに、365 nm の波長の光に応答しなかった 300°C での成膜サンプルが応答を示すようになった。このように 3 か月で特性が大きく変わってしまい、安定性について大きな課題が残った。

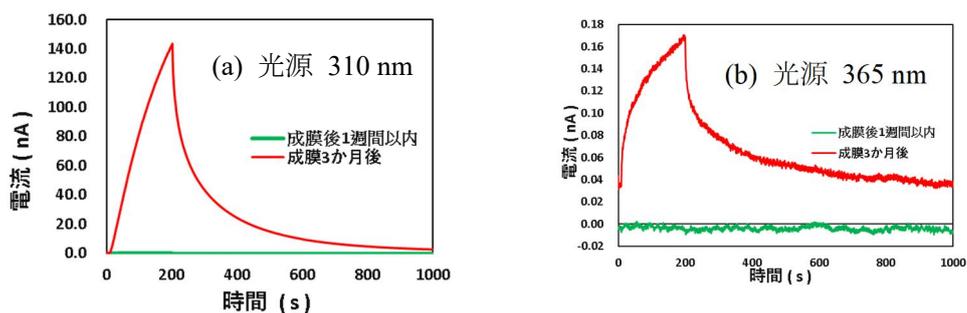


図 4.12 測定日別の光導電特性評価 (300°C成膜)

5 章 結論

本研究では、ガラス基板上での成膜において Al 下地層の挿入による極性制御法を検討し、極性による光導電特性の違いを明らかにすること、光導電型センサーの課題である光応答速度の改善、MgZnO を用いて UV-B 領域にのみ感度を持つような、ガラス基板上での酸化亜鉛系紫外線センサーの開発を目的とした。挿入する Al 下地層を電気特性評価と光学特性評価、極性評価により膜厚依存性を調べた。Al 下地層を約 1.0 nm 挿入するだけで電気特性が向上すること、極性が反転し Zn 極性を得られることなどの新たな知見が得られた。また、Al 下地層を 3.0 nm 以上にするとう透率が減少し、吸収係数が増大し、4.0 nm では着色が見られた。Al 下地層が 3.0 nm 以上では、Al 金属成分が残ったと考えられる。

ZnO 膜の極性による光導電特性の違いについて調べたところ、Ar 成膜の場合 O 極性の感度が高く、遅い成分での減衰時間も 69 秒と Zn 極性の 134 秒より速いことがわかった。ZnO 膜の減衰が遅い原因として酸素空孔による永続的光導電特性による影響を考えた。Zn 極性面では、O 極性に比べ表面に Zn が付きやすく成長が速い。よって、酸素空孔が O 極性より多くなり減衰が遅くなったと考えられる。ZnO 膜の光応答速度が遅い原因とされる酸素空孔の低減のため、成膜中に O₂ を導入し ZnO 膜を成膜し光導電特性評価を行った。70~130 秒程度の遅い減衰時間を示した Ar 成膜に比較して、O 極性では 9 秒、Zn 極性では 6 秒と減衰時間は改善された。また、Ar 成膜時より遅い成分の寄与をあまり受けていないことがわかった。しかし、O₂ を導入した ZnO 膜は O 極性、Zn 極性ともに雰囲気の影響を受け、N₂ ガス中では Ar 成膜と同程度の減衰時間になることがわかった。O₂ を導入した ZnO 膜では、表面の酸素分子の吸着脱離反応が起きやすく、酸素空孔にトラップされた電子の寄与が表面に酸素が吸着することで抑制され、減衰時間が速くなったものと考えられる。

MgZnO を用いて、UV-B 領域に感度を持つ、ガラス基板上での酸化亜鉛系紫外線センサーについて検討した。成膜温度を 200°C、250°C、300°C と変化させ光学特性評価、及び、波長 365 nm と 310 nm の LED 光源を用いて光導電特性評価を行った。成膜温度が高くなるにつれてバンドギャップが大きくなり、成膜温度 300°C で波長 310 nm の LED 光源のみに応答する MgZnO 薄膜が得られた。MgZnO 膜では、減衰速度が約 1.0 秒と速い結果が得られた。また、応答速度では雰囲気の影響を受け光電流が増加するが、減衰時間については雰囲気の影響をほとんど受けないことがわかった。MgZnO では、Mg は O を取り込みやすく酸素空孔が低減されたと考えられる。また、MgZnO 膜の光導電特性は経時変化が大きく、安定性について課題が残った。

参考文献

- [1] 国土交通省 気象庁 “紫外線とは” <https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/uvhp/3-40uv.html>
2023年1月
- [2] 佐々木政子, “絵とデータで読む太陽紫外線—太陽と賢く仲良くつきあう法—” 竹下秀(編), 小野雅司(編), 藤沼康実(編), 丹羽忍(編), 多田容子(編), 独立行政法人国立環境研究所, 茨木, 2006
- [3] 藤本 晶 “基礎電子工学” 森北出版株式会社, 東京, 2019
- [4] 鎌田 修平, et al., “ZnO 単結晶の光導電特性に関する研究” 計測自動制御学会東北支部 第293回研究集会, 資料番号 293-10
- [5] 経済産業省 非鉄金属課 “化合物半導体産業の現状と課題”
https://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/strategy/semiconductor04.pdf 2023年1月
- [6] Y. Adachi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, H. Haneda, “Influence of crystal polarity on Mg incorporation in ZnO” *Phys. Status. Solidi. (B)*, vol.250, no.10, pp.2122–2125, August 2013.
- [7] Nabeel M.S. Kaawash, et al., “Highly stable and sensitive photon detection performance of ZnO thin film for ultraviolet light” *Physica B Condens. Matter*, vol.639, no.413905, August 2022.
- [8] S. Patra, et al., “ZnO polymer composite based visible blind UV photo detector” *Mater. Res. Bull.*, vol.101, pp.240-245, May 2018.
- [9] D. Kim, J-Y. Leem, “Crystallization of ZnO thin films via thermal dissipation annealing method for high-performance UV photodetector with ultrahigh response speed” *Sci. Rep*, vol.11, no.1, pp. 382, December 2021.
- [10] M. Mehrabian, R. Azimirad, K. Mirabbaszadeh, H. Afarideh, M. Davoudian, “UV detecting properties of hydrothermal synthesized ZnO nanorods” *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, vol.43, no.6, pp.1141-1145, April 2011.
- [11] B. D. Boruah, A. Mukherjee, S. Sridhar, A. Misra, “Highly dense ZnO nanowires grown on graphene foam for ultraviolet photodetection” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.7, no.19, pp. 10606-10611, May 2015.
- [12] N.H. Al-Hardan, M. J. Abdullah, N. M. Ahmed, F. K. Yam, A. Abdul Aziz, “UV photodetector behavior of 2D ZnO plates prepared by electrochemical deposition” *Superlattice. Microst.*, vol.51, pp.765-771, June 2012.
- [13] C. Y. Liu, et al., “Fabrication and characterization of ZnO film based UV photodetector” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol.19, no.11-12, pp.704-708, November-December 2017.
- [14] H.-C. Wang, et al., “ZnO UV photodetectors modified by Ag nanoparticles using all-inkjet-printing” *Nanoscale Res. Lett.*, vol.15, no.1, pp.176. September 2020.
- [15] L. Oleg, C. Lee, C. Guangyu, “A single ZnO tetrapod-based sensor” *Sens. Actuators B Chem.*, vol.141, no.2, pp.511-517, September 2009.

- [16] M. Kushimoto, et al., “Effect of Annealing on the Electrical and Optical Properties of MgZnO Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering” *Phys. Status Solidi A*, vol.217 no.14, pp.1900955, July 2020.
- [17] T. Matsubara, et al., “Sputtered polycrystalline MgZnO/Al reflective electrodes for enhanced light emission in AlGaN-based homojunction tunnel junction DUV-LED” *Appl. Phys. Express*, vol.15, no.4, pp.044001, April 2022.
- [18] Y.J. Chen, et al., “Enhancement of the piezoelectric coefficient in hexagonal $Mg_xZn_{1-x}O$ films at lower Mg compositions” *J. Alloys Compd.*, vol.728, pp.1248-1253, December 2017.
- [19] J. Chantana, et al., “Mobility improvement of $Zn_{1-x}Mg_xO:Al$ prepared under room temperature by co-sputtering through optimizations of Al and Mg contents” *Mater Sci Semicond Process*, vol.109, pp.104921, April 2020.
- [20] Y.Liu, et al., “Magnesium composition effect on UV-sensing performance of $Mg_xZn_{1-x}O$ -based solidly mounted bulk acoustic resonator” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* vol.31, no.7, pp. 5511–5520, April 2020.
- [21] X. Zhou, et al., “Polarization induced two-dimensional electron gas in ZnO/ZnMgO Heterointerface for High-performance enhanced UV photodetector” *J. Alloys Compd.*, vol.820, pp.153416, April 2020.
- [22] A. Ohtomo, et al., “ $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy” *Appl. Phys. Lett.* vol.72, no.19, pp.2466–2468, March 1998.
- [23] S. Hullavarad, et al., “Homo- and hetero-epitaxial growth of hexagonal and cubic $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy thin films by pulsed laser deposition technique” *J. Phys. D*, vol.40, no.16, pp.4887-4895, August 2007.
- [24] 結晶構造描画ソフト VESTA <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>
- [25] Y. Adachi, et al., “Polarity of heavily doped ZnO films grown on sapphire and SiO_2 glass substrates by pulsed laser deposition” *Thin Solid Films*, vol.519, no.18, pp.5875-5881, July 2011.
- [26] C-Q. Luo, et al., “Surface polarity control in ZnO films deposited by pulsed laser deposition” *Appl. Sur. Sci.* vol.483, pp.1129-1135, July 2019.
- [27] H. Makino, H. Shimizu, “Influence of crystallographic polarity on the opto-electrical properties of polycrystalline ZnO thin films deposited by magnetron sputtering” *Appl. Sur. Sci.* 439, pp.839-844, May, 2018
- [28] J. R. Williams, et al., “Polarity control of intrinsic ZnO films using substrate bias” *Appl. Phys. Lett.*, vol.103, no.4, pp.042107, July 2013.
- [29] 片岡 隼風 “ZnO 極性が低温成膜 Al 添加 ZnO 薄膜に与える効果” 高知工科大学 システム工学群 2019 年度学士課程学士論文, 平成 31 年 2 月

- [30] 宮武 宏明 “RF 重畳 DC マグネトロンスパッタ法による AZO 透明導電膜への Al 下地層の効果” 高知工科大学 システム工学群 2022 年度学士課程学士論文, 令和 4 年 2 月
- [31] 武田 樹 “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” 高知工科大学 2022 年度大学院修士課程修士論文, 令和 4 年 2 月
- [32] 日本学術振興協会,透明酸化物・電子材料第 166 委員会,“透明導電膜の技術” オーム社,東京,1999.
- [33] 鶴田 太基 “酸化物半導体 ZnO の電極一半導体の評価”高知工科大学 システム工学群 2017 年度学士課程学士論文,平成 29 年 2 月
- [34] M. W. Allen, et al., “Polarity effects in the x-ray photoemission of ZnO and other wurtzite semiconductors” Appl. Phys. Lett., vol.98, no.10, pp.101906, March 2011.
- [35] J. Williams, et al., “Polarity-dependent photoemission spectra of wurtzite-type zinc oxide” Appl.Phys.Lett., vol.100, no.5, pp.0521902, January 2012.
- [36] S.Lany, A.Zunger, “Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors” Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., vol.72, no.3, pp.035215, July 2005.
- [37] L. Lu, et al., “Quantitative characterization of the long-term charge storage of a ZnO-based nanorod array film through persistent photoconductance” RSC Advances, vol.8, no.30, pp.16455-16463, April 2018.
- [38] T. Abe, et al., “Photoconductive properties of undoped and nitrogen-doped ZnO single crystals in various ambiances” Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, vol.13 No.7-9, pp.581-584, July 2016.
- [39] 八百 隆文, et al., “ZnO 系の最新技術と応用” シーエムシー出版, 東京, 2007.
- [40] Jr-S. Shiau, et al., “Ultraviolet photodetectors based on MgZnO thin film grown by RF magnetron sputtering” Thin Solid Films, vol.620, pp170-174, December 2016.
- [41] Chu - Te Chi, et al., “Bandgap tuning of MgZnO in flexible transparent n⁺-ZnO:Al/n-MgZnO/p-CuAlO_x:Ca diodes on polyethylene terephthalate substrates” J. Alloys Compd., vol.544, pp.111-114, December 2012.
- [42] Y. Ogawa, et al., “Band-gap modification and tunable blue luminescence of wurtzite Mg_xZn_{1-x}O thin films” phys. stat. sol. (a), vol.202, No.9, pp.1825-1828, June 2005.
- [43]G. H. Kim, et al., “Investigation of the effects of Mg incorporation into InZnO for high performance and high-stability solution-processed thin film transistors” Appl. Phys. Lett., vol.96, pp.163506, April 2010.

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助言を頂きました牧野久雄教授に深く感謝とお礼を申し上げます。また、本研究室での研究室生活や学生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、後輩、そして同期の皆様に厚く感謝いたします。最後に、私が学生生活を送る上で経済面など様々な面から支えてくださいました両親に心から感謝致します。