

修士論文

色素増感太陽電池の光電極応用のため、新規アニーリング法を

用いた ZnO 薄膜からナノ構造への成長制御

Controllable Growth of ZnO Nanorods from ZnO Thin Films Using Novel

Annealing Method Applying for Dye-sensitized Solar Cells

報告者

学籍番号: 1265039

氏名: 山下 竜生

指導教員

李 朝陽 教授

令和6年2月19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

第 1 章 序論	
1.1 研究背景	1
1.2 色素増感太陽電池について	1
1.3 研究目的	2
第 2 章 実験方法及び評価装置	
2.1 実験方法	
2.1.1 スパッタリング法	3
2.1.2 アニールリング法	4
2.2 評価装置	5
2.2.1 走査型電子顕微鏡(SEM)	5
2.2.2 X 線回析装置(XRD)	6
2.2.3 分光光度計	7
2.2.4 低抵抗率計	8
第 3 章 還元アニールリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成と特性評価	
3.1 DC 法を用いて成膜した GZO 基板の上に ZnO 薄膜の成膜	10
3.1.1 構造特性評価(SEM)	10
3.1.2 構造特性評価(XRD)	12
3.1.3 光学特性評価	13
3.1.4 電気特性評価	13
3.2 還元アニールリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成	13
3.2.1 構造特性評価(SEM)	14
3.2.2 構造特性評価(XRD)	15
3.2.3 光学特性評価	18

第 4 章	真空アニーリング法による薄膜への効果とナノ構造合成後の評価	
4.1	DC 電源を用いて成膜した GZO 基板の上に酸化亜鉛ナノ構造を合成	
4.1.1	真空アニーリング法を施した ZnO/GZO 薄膜の特性評価	19
4.1.1.1	構造特性評価(SEM)	20
4.1.1.2	構造特性評価(XRD)	20
4.1.1.3	光学特性評価	21
4.1.2	還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成	21
4.1.2.1	構造特性評価(SEM)	22
4.1.2.2	構造特性評価(XRD)	23
4.1.2.3	光学特性評価	23
4.2	RF 電源を用いて成膜した GZO 基板の上に酸化亜鉛ナノ構造を合成	
4.2.1	RF 法を用いて成膜した GZO 基板の上に ZnO 薄膜の成膜	24
4.2.1.1	構造特性評価(SEM)	25
4.2.1.2	構造特性評価(XRD)	26
4.2.1.3	光学特性評価	27
4.2.1.4	電気特性評価	27
4.2.2	真空アニーリング法を施した ZnO/GZO(RF)薄膜の特性評価	27
4.2.2.1	構造特性評価(SEM)	27
4.2.2.2	構造特性評価(XRD)	28
4.2.2.3	光学特性評価	29
4.2.3	還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成	29
4.2.3.1	構造特性評価(SEM)	29
4.2.3.2	構造特性評価(XRD)	31
4.2.3.3	光学特性評価	32
第 5 章	結論	33
	謝辞	34
	参考文献	34

第1章 序論

1.1 研究背景

現在、世界的な脱炭素化社会の実現に向けた動きが加速しており、年限付きのカーボンニュートラルの実現を表明している国・地域は合計で150にもものぼる。日本政府は、太陽光発電を主軸として2030年度の電源構成に占める再生可能エネルギー比率36~38%の確実な達成を目指している[1]。

現在は単結晶及び多結晶シリコン太陽電池が太陽電池として実用化されているが、製造コストや環境負荷等が課題となっている[2,3]。今回はこのような課題解決のために、既存のシリコン太陽電池よりも製造コストが低く、環境にも優しい色素増感太陽電池に注目した[4,5]。

1.2 色素増感太陽電池の電極について

色素増感太陽電池は、増感色素を選んでカラフルな太陽電池を作製でき、ナノ粒子の持つ光透過性を演出できるため、用途に合わせた意匠性を持たせることが可能である[6]。色素増感太陽電池の電極としては酸化チタンが主流である。現在の色素増感太陽電池の最高変換効率はスイスの大学の Michael Gratzel 氏の研究チームが開発した酸化チタン電極の15%であり[7]、中国の LONGi Solar Technology 株式会社が開発した結晶シリコン太陽電池の26.8%に比べて低い[8]。

酸化チタン電極はナノ多孔膜の形成が困難であるため、基板の透過率が低くなる。また、電子移動度も $0.11\sim 4[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ と低い。酸化亜鉛は酸化チタンと同様に $3.37[\text{eV}]$ のワイドバンドギャップを有している。また、ナノ構造の形成が比較的容易であるため、高い配向性による高透過率を実現することが可能である[9]。図1.1に酸化亜鉛を電極に用いた色素増感太陽電池の模式図を示す。図1.1の酸化亜鉛ナノロッドが成長した透明電極側から太陽光が入射する。太陽光は透明電極を透過し、酸化亜鉛ナノロッドの表面に付着した色素に吸着する。光を受けた色素の電子は励起され、酸化亜鉛ナノロッド表面を通過して透明導電膜へ移動する。電子は透明電極から外部回路を通過して対極側の電極に移動する。電極間は電解液で満たされており、電子は電解液中のヨウ素(I_3^-)に渡されヨウ化物イオン(3I^-)が生成される。ヨウ化物イオンが、光を吸収して酸化した色素を電子に渡すことで色素が還元される。ヨウ化物イオンは電子を失ったことにより元のヨウ素に戻る。

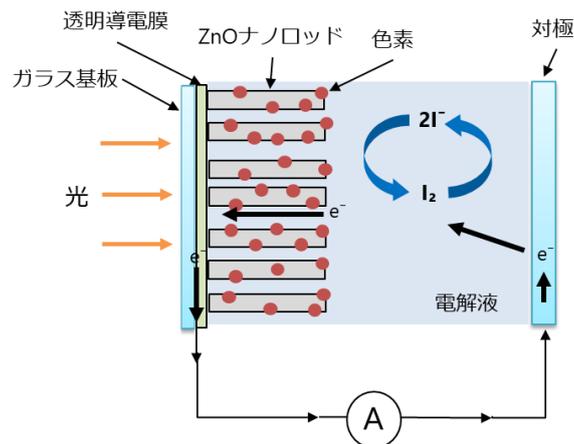


図 1.1 色素増感太陽電池の模式図

1.3 研究目的

酸化チタンを用いた従来の色素増感太陽電池の課題として、ナノ構造の形成が難しいため透過率が低くなってしまうこと、また、電子移動度が低いことが挙げられた。そこで、本実験では高透過率と高電子移動度を実現するために配向性が高く結晶性のよい酸化亜鉛ナノ構造の合成を目指した。

今回の実験では、酸化亜鉛薄膜から酸化亜鉛ナノ構造を合成するアニーリング法に注目し、高密度な酸化亜鉛ナノ構造を得るために亜鉛の融点以下の温度で熱処理を行うプレアニーリング温度の最適化を行った。また、ナノ構造の合成に大きく影響する酸化亜鉛薄膜の結晶性を改善するために、真空アニーリング処理を行った。

第2章 実験方法及び評価装置

2.1 実験方法

2.1.1 スパッタリング法

本研究では、図 2.1 に示すマグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜の成膜を行う。スパッタリング法は、電場によって加速させられた正イオンなどの高エネルギーを持つ粒子が固体表面に衝突し、固体表面を構成している原子または分子が高エネルギーを持つ粒子と運動量を交換して、表面から空間中にはじき出される現象のことである。その原理は、空気などの余分な気体を取り除くためにチャンバー内の圧力を真空に保った状態で、他の気体と反応しない Ar などの不活性ガスを入れる。次にターゲットに高電圧をかけ、不活性ガスをイオン化させて高速でターゲットに衝突させることで、ターゲット原子や分子を空間中に弾き出す。その弾き出された粒子が基板へと付着し、堆積させていくことで薄膜を均一に形成することができる。また、ターゲットを変更することで様々な物質を成膜することができ、成膜の制御が比較的容易であること、さらに不純物の少ない膜を成膜することができるというメリットがある[10]。

また、マグネトロンスパッタリング法を用いることで、ターゲットの裏側に配置された磁石によって磁場の中にプラズマを高密度にとらえることができる。この磁場の中で動き回っているガスイオン原子(陽イオン)が負の電位となるターゲット表面に次々に衝突する。つまり、磁石の力によって少ない電力でプラズマを生成することができるため、ガスイオン原子が磁界の強いところに集まって衝突を繰り返すことにより、スパッタ効率の高い成膜方法となる[11]。



図 2.1 マグネトロンスパッタリング装置

また、本研究では導電膜である GZO 薄膜(ターゲット : ZnO-Ga₂O₃(Ga:5at%))の成膜には DC マグネトロンスパッタリング法、RF マグネトロンスパッタリング法を、ZnO 薄膜の成膜には RF マグネトロンスパッタリング法を使用した。

DC スパッタ法は、ターゲットを負、試料側を正として電圧をかけ、プラズマを生成してターゲット粒子を弾き出す。この方法は構造が簡単であり、成膜レートも高いがプラズマの生成に多くのガスと電圧が必要なことや、試料側に電子が流れ込むため、高温によるダメージが大きくなるという欠点もある。

RF スパッタ法は周波数 13.56MHz の高周波電源からマッチングボックス(整合器)を経由して電極に電力が供給される。プラズマが生成されるとガスイオン原子(陽イオン)とマイナスイオンは高周波によってターゲット側、試料側に振られる。導電性面積の広い試料側にマイナスイオンが多く流れることによって試料側が正極になり、ターゲット側が負にバイアスされる。負にバイアスされたターゲットに向かってガスイオン原子が衝突しターゲット粒子がスパッタされる。この方法は絶縁物のスパッタができるという特長を持つが成膜レートが低いという欠点もある[11]。

2.1.2 アニーリング法

本研究では図 2.2 に示すアニーリング装置を用いて 2 種類のアニーリングを行った。1 つは真空中で熱処理を行う真空アニーリングである。半導体材料には内部応力が存在し、スパッタリングによっても残留応力が生じる。残留応力とは外力を除去した後も物質内に存在し続ける応力のことである[12][13]。この処理は酸化亜鉛薄膜に発生する残留応力の除去に使用した。

もう 1 つはアニール炉の中に水素と窒素の混合ガスであるフォーミングガス(H₂:1.96%)を導入し熱処理を行う還元アニーリングである。還元アニーリング法の原理を以下に示す。ZnO は(1.1)式で水素によって亜鉛に還元され、水が生成される。



還元された亜鉛原子はアニーリング温度が亜鉛の融点(419.6°C)より低い場合、薄膜上の還元された位置に留まり続ける。アニーリング温度が 419.6°C を超えると酸化亜鉛薄膜上で還元された亜鉛原子が融解し移動できるようになり、高温によって反応速度も上昇する。(1.1)式で生成された水はアニール炉の高温で(1.2)式に示したようにイオン化する。



還元された亜鉛原子は(1.2)式で発生した水酸化物イオンと反応し(1.3)式で $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成する。



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ は非常に不安定であるため、容易に脱水分解されて(1.4)式で酸化亜鉛ナノ結晶となる。



脱水分解された酸化亜鉛ナノ結晶は酸化亜鉛の核に集まることでウルツ鉱型の酸化亜鉛ナノ構造となる。酸化亜鉛ナノ構造は優先成長方向である(0001)方位に配向成長する[9]。

次にアニーリング温度が亜鉛の融点よりも低い場合、還元された亜鉛原子は薄膜上の還元された位置に留まり続ける。その場で(1.1)-(1.4)の反応を繰り返すことで酸化亜鉛ナノ構造の高密度化が可能であると報告されている[9]。本研究では亜鉛の融点以下での熱処理を融点以上でのアニーリングのプレアニーリングとして行った。



図 2.2 アニーリング装置

2.2 評価装置

2.2.1 走査型電子顕微鏡

図 2.3 に示した走査型電子顕微鏡は、電子線を試料に当てて表面を観察する装置である。電子銃を用いて電子線から電子線を発生させて加速する。そして、収束レンズと対物レンズを用いて、加速した電子線を試料上に電子スポットとして収束する。走査コイルを用いることで電子スポットをプローブとして試料上を移動させる。検出器で電子線を照射した位置から発生する二次電子および反射電子を検出し、これらの信号電子の量を各画素の明るさとして SEM 像を表示す

る。信号電子の量は試料表面の凹凸構造によってへんかするため、SEM像には試料の表面形態が映し出される。また、電子源から発生した電子がガス分子と衝突せずに試料に到達するために SEM 本体は 10^{-2} - 10^{-3} の真空状態に保っている [14]。



図 2.3 走査型電子顕微鏡(FE-SEM SU-8020)

2.2.2 X線回折装置(XRD)

X線回折装置は、試料にX線を照射し、X線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した際に起こる回折を解析している。原子が規則正しく配列している物質にその原子間距離と同程度の波長をもつ単色X線が入射すると各原子は散乱体対となってX線を散乱する。散乱したX線は干渉しあい特定方向で強め合う。これがX線の回折現象である。その強度を解析すると、その物質特有の散乱スペクトルを得ることができる。また、X線回折は図 2.4 のように発生し、入射角 θ は格子面間隔を d 、X線の波長を λ とした時、ブラッグの法則 ($2d\sin\theta=n\lambda$) により求めることができる [15]。図 2.6 には本研究で使用した XRD 装置の写真を示す。

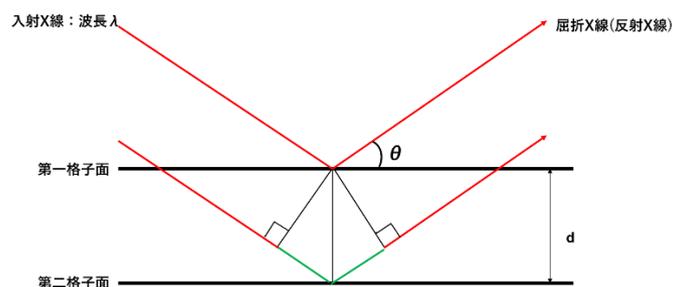


図 2.4. X 線回折の概略図



図 2.5. X 線回折装置 (Rigaku Smart Lab 2080A202)

2.2.3 分光光度計

分光光度計は、紫外領域(200nm~380nm)と可視領域(380nm~780nm)の光を試料に照射し、試料の透過スペクトルや反射スペクトルを測定する分析装置である。また、溶液の試料では、吸収スペクトルを測定し定量分析を行うことが可能である。本研究では、酸化亜鉛薄膜、酸化亜鉛ナノ構造の透過スペクトルを測定するために使用した。

図 2.7 に分光光度計の原理を示す。光源から発生する光を回折格子によって単色光に分光し、測定に使う波長の光を試料に入射させる。試料を透過した光の強度を光電子増倍管やシリコンフォトダイオード等の検出器で検出する。一般に固体試料の測定時には透過率を、溶液試料の測定時には吸光度を使用する。透過率(%T)は試料への入射光強度を I_0 、試料を透過した光の強度を I とした時、 $\%T = (I/I_0) \times 100$ で求められる[16]。

本研究で行う光学特性評価では透過率として波長 380nm~780nm の可視光領域の透過率の値を平均した平均可視光透過率を用いる[17]。

図 2.8 に本研究で使用した分光光度計を示す。

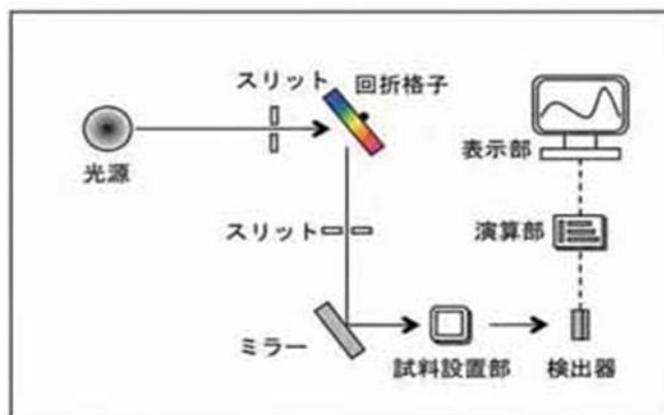


図 2.6 分光光度計の原理[16]



図 2.7 分光光度計 (HITACHI U-4100)

2.2.4 低抵抗率計

図 2.8 に本研究で使用した低抵抗率計を示す。低抵抗率計は GZO 薄膜の抵抗率の測定に使用した。抵抗率の測定には 4 探針法測定が用いられてる。図 2.9 に 4 探針法抵抗率測定の概略図を示す。4 探針法ではいかの手順で測定を行う。①測定するサンプルに 4 本の針状電極を直線上に置く。②外側の 2 本の電極に一定電力を流す。③内側の 2 本の電極間に生じる電位差を測定することで抵抗率が求まる。抵抗率は式(2.1)を用いて求める。抵抗率を $\rho[\Omega \cdot \text{cm}]$ 、内側 2 電極間の検出電圧を $V[\text{V}]$ 、外側 2 電極間の印可電流を $I[\text{A}]$ 、探針の間隔を $S[\text{cm}]$ とした[18]。

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I} \quad (2.1)$$



図 2.8 低抵抗率計(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION MCP-T610)

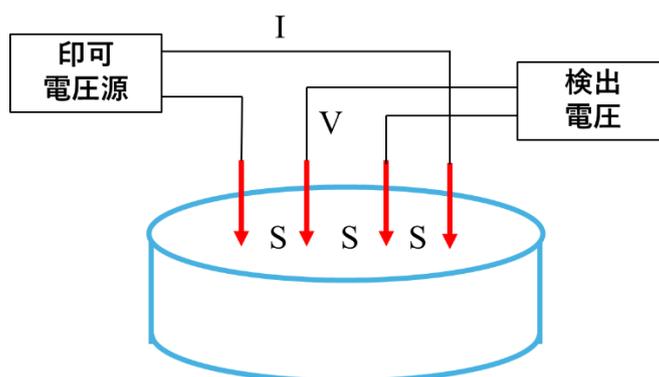


図 2.9 4 探針法抵抗率測定の概略図

第3章 還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成と特性評価

本実験ではDCマグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上にGZO薄膜を300nm成膜した。その上にRFマグネトロンスパッタリング法を用いて2種類のスパッタガス条件でZnO薄膜を成膜した。そして、200°C、250°C、300°C、350°C、400°Cのプレアニーリング条件で還元アニーリングを行い、プレアニーリング温度依存性分析を行った。

3.1 DC法を用いて成膜したGZO基板の上にZnO薄膜の成膜

ガラス基板の上にDCマグネトロンスパッタリング法を用いてGZO薄膜を300nm成膜した。GZO(DC)薄膜の成膜条件を表3.1に示す。また、用いたガラス基板は無アルカリガラス(イーグルXG)である。

表 3.1 GZO(DC)薄膜の成膜条件

基板	ターゲット	成膜圧力 [Pa]	電力 [W]	Arガス [sccm]	基板温度 [°C]
ガラス	GZO	1	50	30	150

その後、成膜したGZO(DC)薄膜上にRFマグネトロンスパッタリング法を用いてZnO薄膜を2種類成膜した。一方はArガス30sccmのみを、もう一方はArガス10sccm、O₂ガス30sccmの混合ガスをスパッタガスとして用いた。それぞれの成膜条件を表3.2に示す。以降、Arガスを用いてGZO(DC)薄膜上に成膜したZnO薄膜をZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜、Ar、O₂混合ガスを用いてGZO(DC)薄膜上に成膜したZnO薄膜をZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜と表記する。

表 3.2 ZnO薄膜の成膜条件

基板	ターゲット	成膜圧力 [Pa]	電力 [W]	Arガス [sccm]	O ₂ ガス [sccm]	基板温度 [°C]
GZO(DC)	ZnO	1	180	30	0	150
GZO(DC)	ZnO	1	180	10	30	150

3.1.1 構造特性評価(SEM)

図3.1.1にGlass基板の上に成膜したGZO(DC)薄膜のSEM像を示す。表面図からは均一性のある粒子が確認できた。粒子サイズは167nmだった。また、断面図からはGZO(DC)薄膜がガラス基板に対して垂直に柱状に成膜されていることが確認できた。

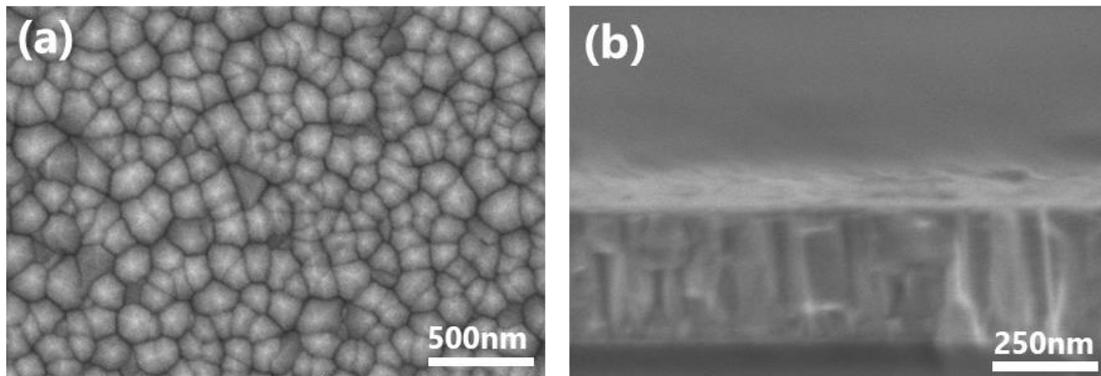


図 3.1.1 GZO(DC)薄膜の SEM 測定結果

(a) 表面図 (b) 断面図

図 3.1.2 に GZO(DC)薄膜上に成膜した ZnO 薄膜の SEM 像を示す。表面図からは二種類の薄膜で均一性のある粒子が確認できた。ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の粒子径は 229nm だった。ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の粒子径は 162nm だった。断面図からはどちらの薄膜もガラス基板に対して垂直に柱状に成膜されていることが確認できた。

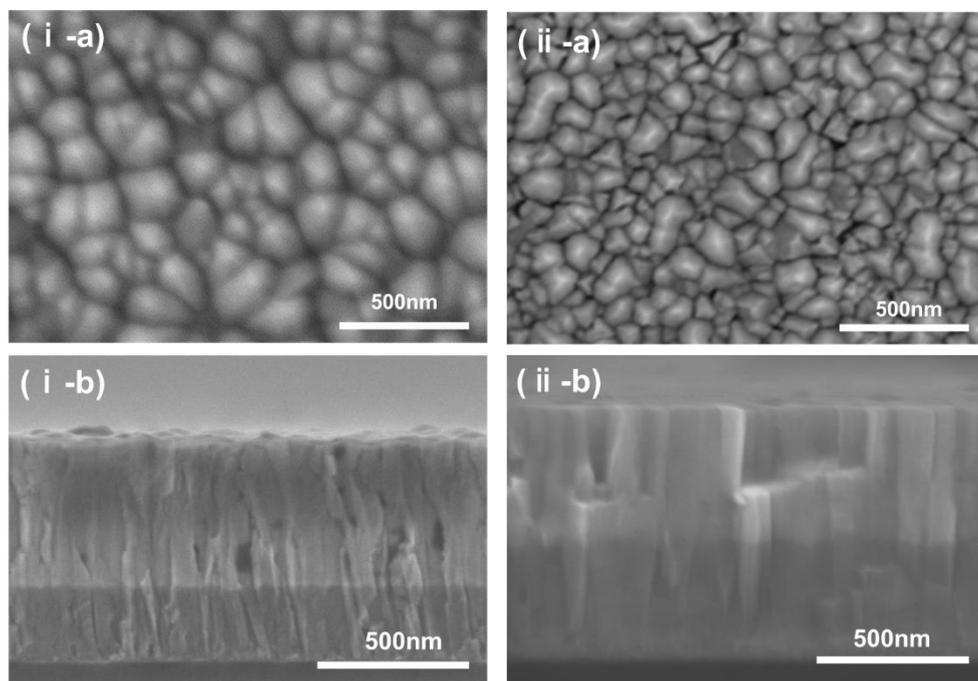


図 3.1.2 ZnO/GZO(DC)薄膜の SEM 測定結果

(i) ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜 (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜

(a) 表面図 (b) 断面図

3.1.2 構造特性評価(XRD)

図 3.1.3 に GZO(DC)薄膜、ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜、ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターンを示す。測定結果より、GZO(DC)薄膜からは酸化亜鉛の格子面(002)ピークが確認できた。ピーク位置は 33.98° であり、酸化亜鉛の格子面(002)ピークである 34.42° から低角度側にシフトしていることが分かった。また、2 種類の ZnO/GZO 薄膜でも(002)ピークを確認することができた。GZO(DC)薄膜に比べてより強いピークが確認できたため c 軸に配向した結晶を多く含んでいることが分かる。結果の解析として c 軸の結晶子サイズと薄膜に存在する残留応力を求めた。式(3.1)を用いて c 軸の結晶子サイズを求めた。 L_c を c 軸方向の結晶子サイズ、k を Scherrer 定数、 λ を X 線の波長、 β を半値幅、 θ をピーク位置の角度として計算した。

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

また、式(3.2)を用いて残留応力を求めた。 σ を残留応力、E をヤング率、 Δd をピークシフト、d を格子面間隔として計算した[19]。

$$\sigma = \frac{E\Delta d}{d} \quad (3.2)$$

解析結果より、ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜は(002)ピーク位置が GZO(DC)薄膜よりも低角側にシフトしているため圧縮残留応力が大きくかかっていることが分かった。それに対して ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜はピーク位置の左シフトが減少し圧縮残留応力も軽減されていることが分かった。また、GZO(DC)薄膜は半値全幅が小さく結晶性の良い薄膜であることが分かった。

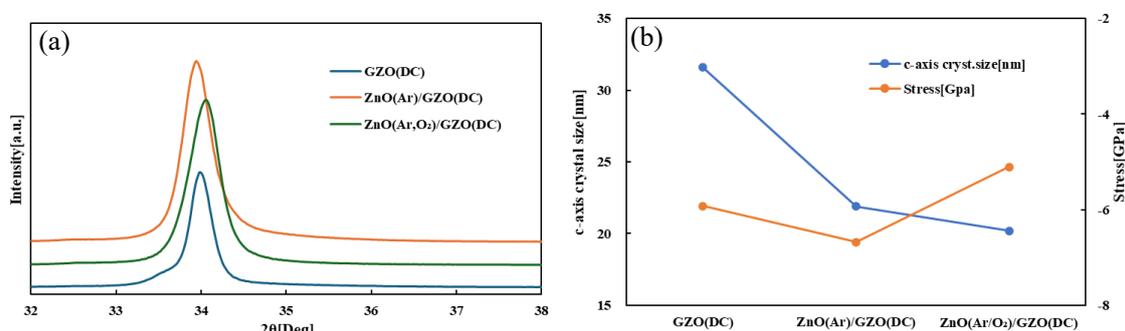


図 3.1.3 GZO(DC)薄膜、ZnO/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターン

(a) 2θ パターン (b) 解析結果

3.1.3 光学特性評価

図 3.1.4 に GZO(DC)薄膜上に成膜した ZnO 薄膜の透過率測定結果を示す。GZO(DC)薄膜の透過率は 86.8%、ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜は 82.8%で ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜は 82.5%であった。ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜が ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜よりもわずかに透過率が高いのは結晶性がより優れていることが要因であると考えられる。

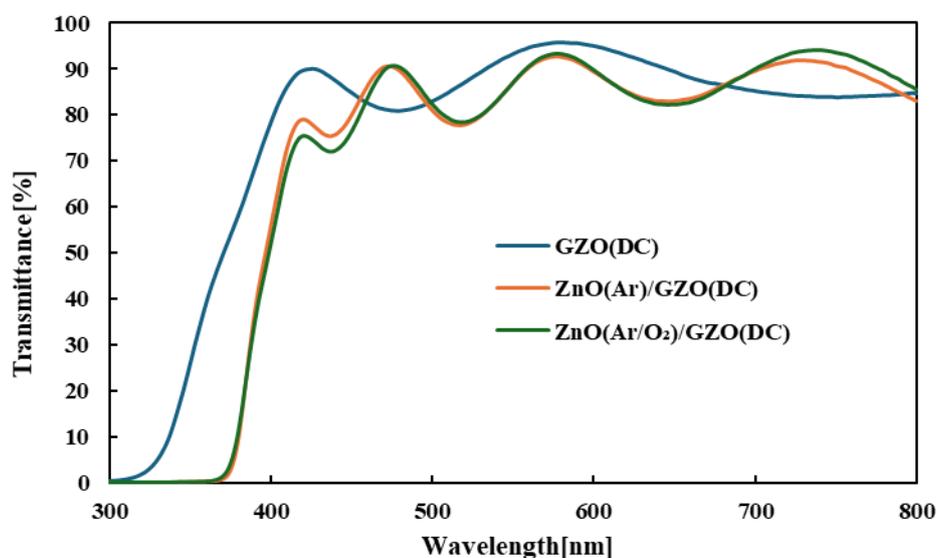


図 3.1.4 ZnO/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果

3.1.4 電気特性評価

GZO(DC)薄膜の抵抗率は $2.31 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となった。一般的に導電膜として実用化されている ITO 膜の抵抗率は $1.5-2 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ であるため[20]、代替材料としては高い抵抗率となった。

3.2 還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成と温度依存性評価

ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜、ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜に熱処理を行った。図 3.2.1 に還元アニーリングの熱処理条件を示す。先行研究では、亜鉛の融点である 419.6°C以下の温度でプレアニーリングを行うことで高密度の酸化亜鉛ナノ構造が得られた(12 本/ μm^2)[9]。本実験ではプレアニーリングの温度を 200°Cから 400°Cの 5 条件に分けて 2 時間熱処理をし、その後亜鉛の融点以上である 440°Cに昇温して 5 時間熱処理を行った。

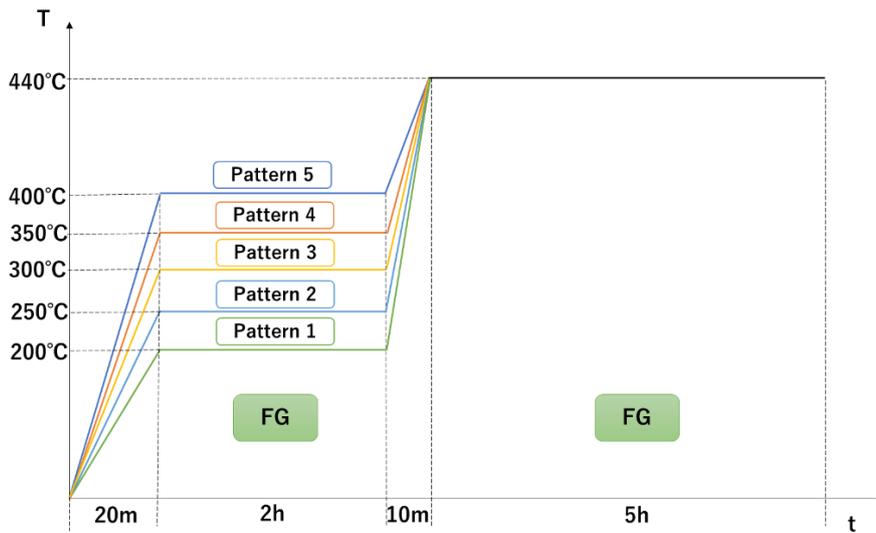


図 3.2.1 還元アニーリングの熱処理条件

3.2.1 構造特性評価(SEM)

図 3.2.2 に熱処理を行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の SEM 像を示す。表面図から、250°C、300°C、350°C、400°Cのプレアニーリング温度条件で酸化亜鉛ナノ構造が確認できた。その中でも 350°Cでは約 6 本/ μm^2 の高密度のナノ構造が確認できた。断面図からは 350°Cの条件のみで酸化亜鉛ナノ構造を確認できた。

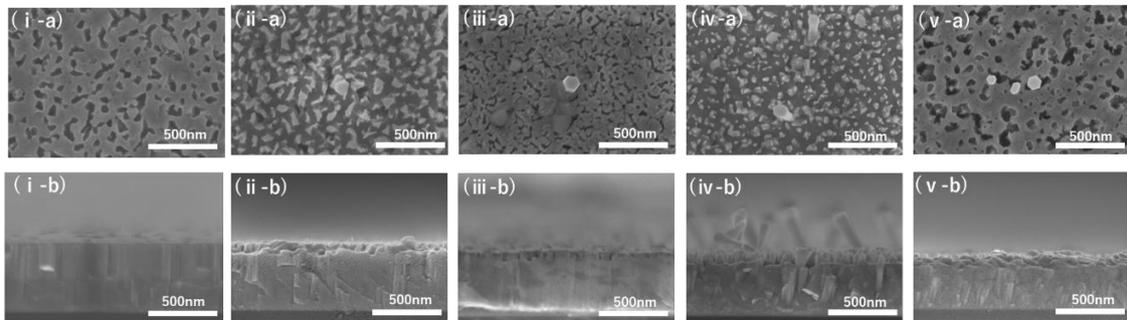


図 3.2.2 熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の SEM 測定結果

(i)200°C (ii)250°C (iii)300°C (iv)350°C (v)400°C

(a)表面図 (b)断面図

図 3.2.3 に熱処理を行った ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の SEM 像を示す。表面図からはプレアニーリング温度 200°Cと 250°Cで酸化亜鉛ナノ構造が確認できた。また温度 400°Cでは微小なナノ構造が確認できた。断面図からは酸化亜鉛ナノ構造は確認できなかつた。このことから 200°C、250°Cの条件では断面図からは確認できない程度の長さを持つナノ構造が成長していることと局所的にナノ構造が成長していることが考えられる。

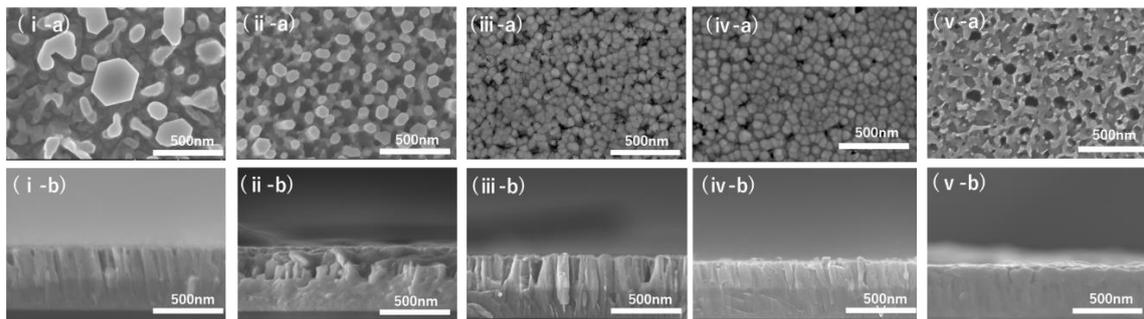


図 3.2.3 熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の SEM 測定結果
 (i) 200°C (ii) 250°C (iii) 300°C (iv) 350°C (v) 400°C
 (a) 表面図 (b) 断面図

3.2.2 構造特性評価(XRD)

図 3.2.4 に熱処理を行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターンを、図 3.2.5 にその解析結果を示す。本研究で成膜した GZO(DC)薄膜は圧縮残留応力によって本来の酸化亜鉛の(002)ピークである 34.42° から低角側に大きくシフトして 33.98° となった (3.1.2 の XRD 結果参照)。その上に成膜した酸化亜鉛薄膜も GZO(DC)薄膜の残留応力の影響を受けて (002) ピーク位置が 33.94° と低角側にシフトしたのだと考える。熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜は、還元アニリング処理により、酸化亜鉛ナノ構造が合成された。XRD 2θ パターンから、2つのピークが観測された。温度条件が 200°C、250°C、300°C、350°C、400°C の場合、強度の高いピークの位置はそれぞれ 34.08° 、 34.10° 、 34.44° 、 34.04° 、 34.40° だった。すべての条件下でピークが高角側にシフトすることが確認された。圧縮残留応力の減少が明らかとなった。解析結果から、250°Cおよび 350°C の条件下で大きな c 軸結晶子サイズが得られた。また、300°Cおよび 400°C の条件下では、圧縮残留応力が小さくなる傾向が見られた。

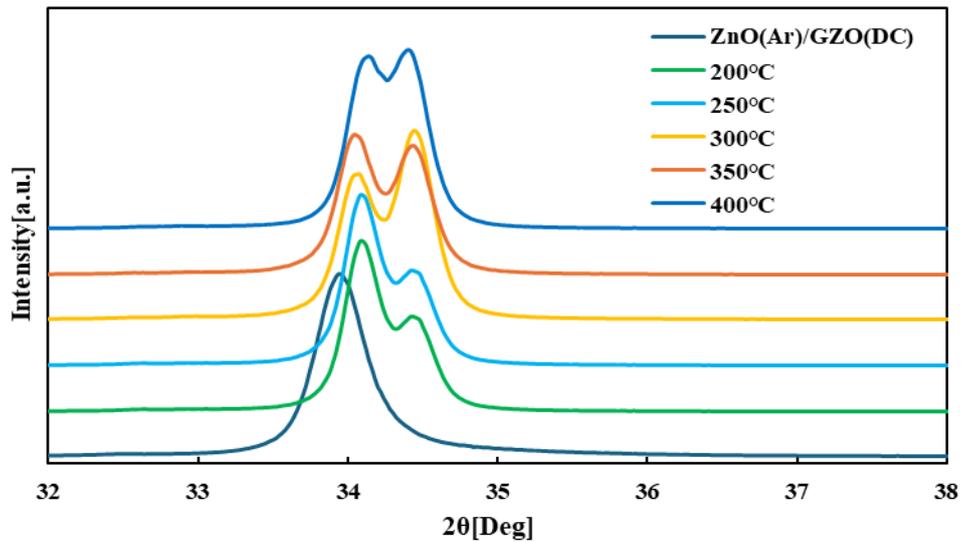


図 3.2.4 熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD2 θ パターン

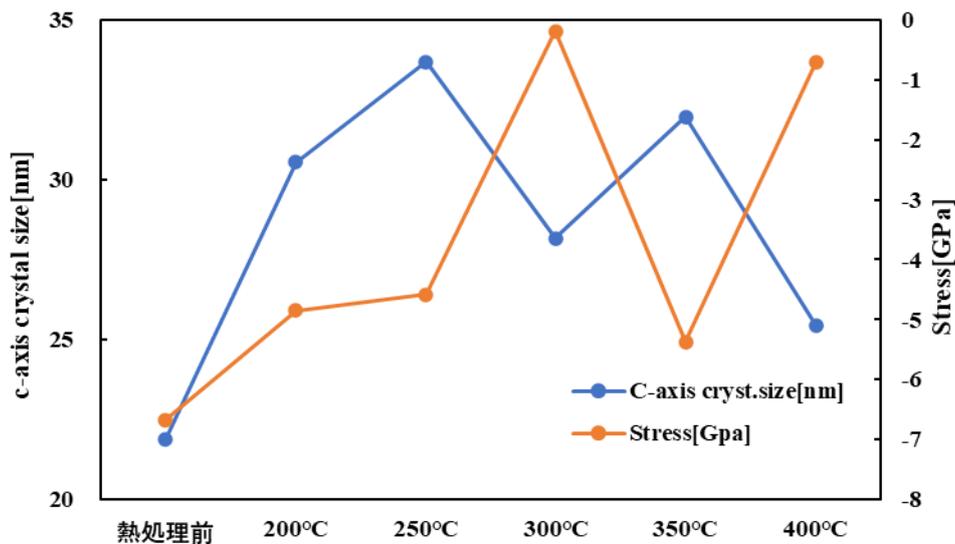


図 3.2.5 熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD2 θ パターン解析結果

図 3.2.6 に熱処理を行った ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の XRD2 θ パターンを、図 3.2.7 にその解析結果を示す。熱処理前の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の(002)ピーク位置は 34.06° だった。熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜は、還元アニール処理により、酸化亜鉛ナノ構造が合成された。こちらでも 2 つのピークが観測された。温度条件が 200°C、250°C、300°C、350°C、400°C の場合、強度の高いピークの位置はそれぞれ 34.10°、34.10°、34.04°、34.10°、34.20° でした。

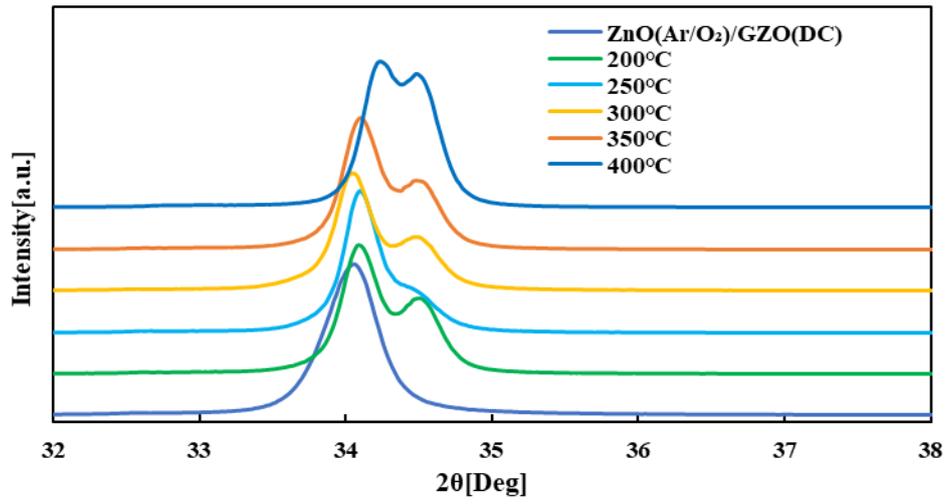


図 3.2.6 熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の XRD2θ パターン

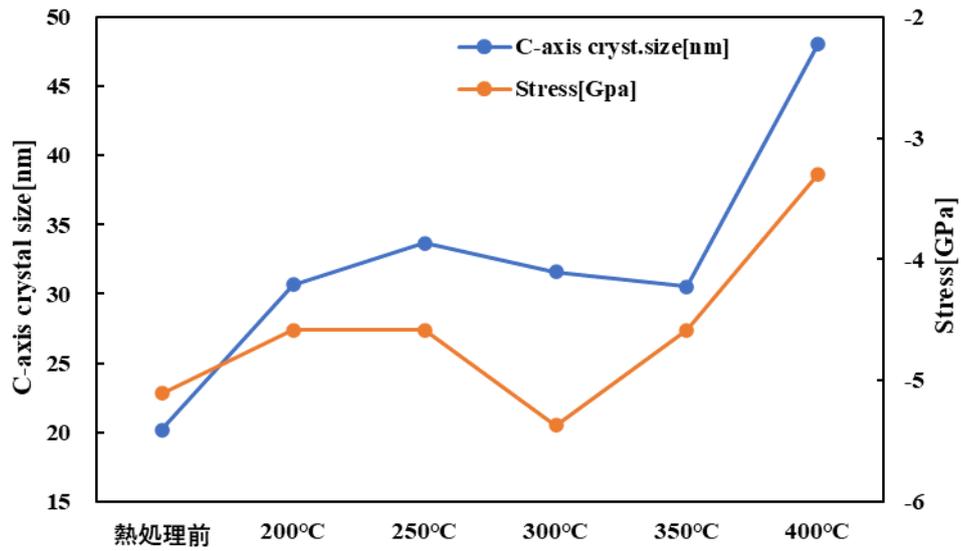


図 3.2.7 熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の XRD2θ パターン解析結果

3.2.3 光学特性評価

図 3.2.8 に熱処理を行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果を示す。すべての温度条件で 84%以上の透過率が得られた。

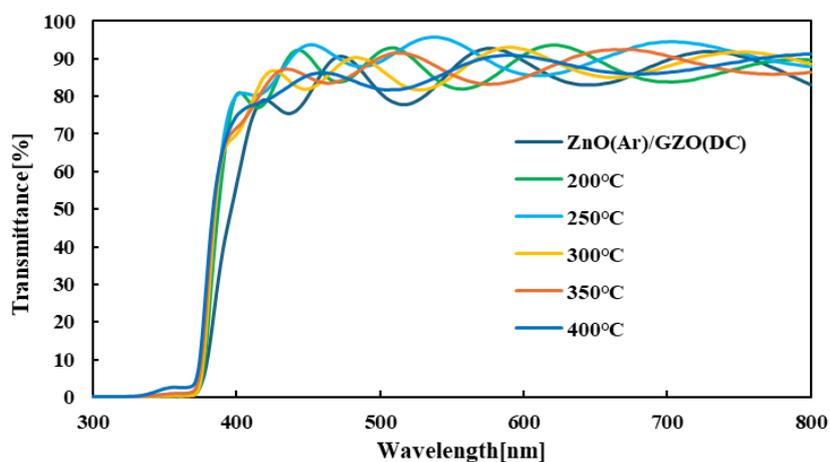


図 3.2.8 熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果

図 3.2.9 に熱処理を行った ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果を示す。250°Cの温度条件では 69%の透過率だった。それ以外の条件では 82%以上の高透過率が得られた。250°Cでは還元アニーリングによって成長した微細なナノ構造によって透過率が減少したと考える。

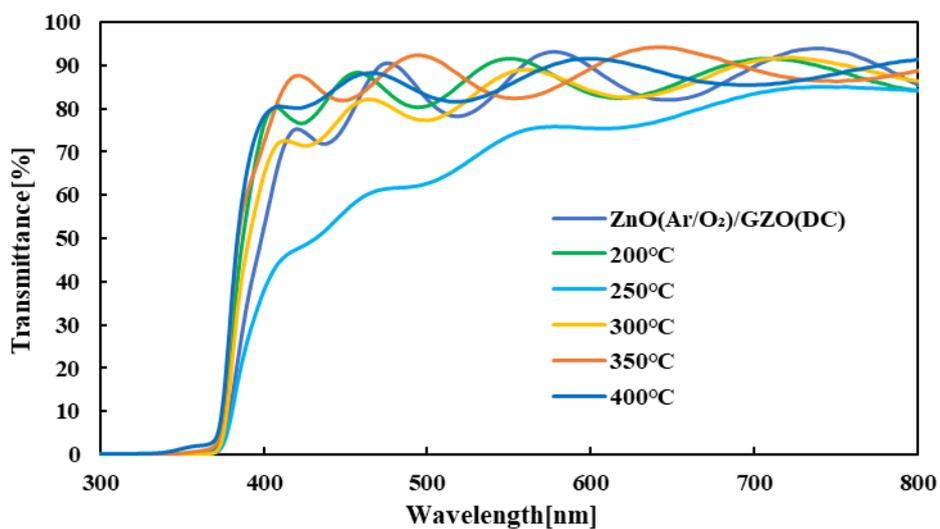


図 3.2.9 熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(DC)の透過率測定結果

第4章 真空アニーリング法による薄膜への効果とナノ構造合成後の特性評価

先行研究では還元アニーリング法による高密度の酸化亜鉛ナノ構造が得られたと報告されているが[21]、本研究の図 3.2.1、図 3.2.2 の SEM 測定結果ではナノ構造の配向性が悪化した。粒子間に働く残留応力が増加したことによってナノ構造の配向性がに悪影響を与えているのではないかと考えた。残留応力はスパッタリングによって発生すると報告されている[13]。本研究では残留応力を低減するために ZnO 薄膜に対して真空中で熱処理を行った。

4.1 DC 電源を用いて成膜した GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノ構造の合成

第3章の実験では、ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜にプレアニーリング温度 350°C で熱処理をすることで酸化亜鉛ナノ構造が得られた。本章の実験では真空アニーリングを行った後に 350°C の熱処理条件を用いて還元アニーリングを行った。

4.1.1 真空アニーリング法を施した ZnO/GZO 薄膜の特性評価

ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜に真空中で熱処理を行った。条件を図 4.1.1 に示す。熱処理温度は 400°C、500°C、600°C の3条件に分け、それぞれ1時間熱処理を行った。

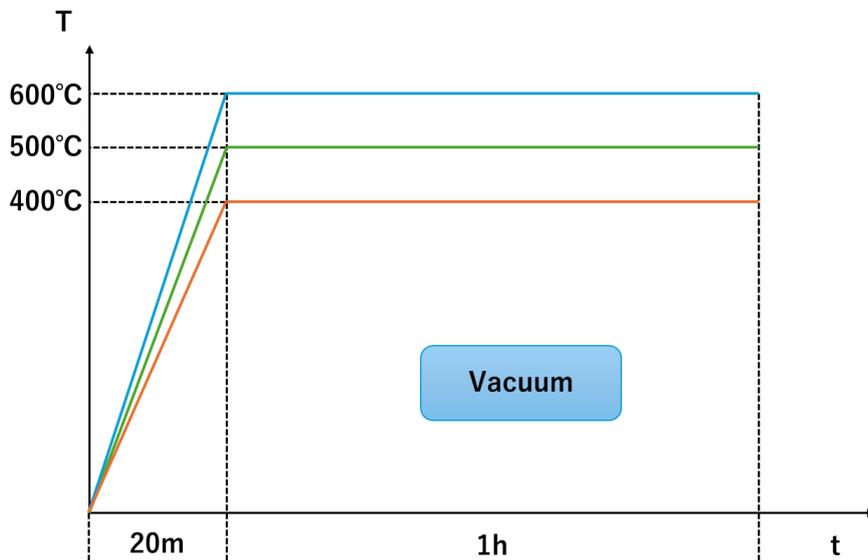


図 4.1.1 真空アニーリングの熱処理条件

4.1.1.1 構造特性評価(SEM)

図 4.1.2 に真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)の SEM 像を示す。表面図よりすべての条件で均一性のある粒子が確認できた。断面図からはすべての条件で基板に対して垂直に柱状に成膜できていることが確認できた。

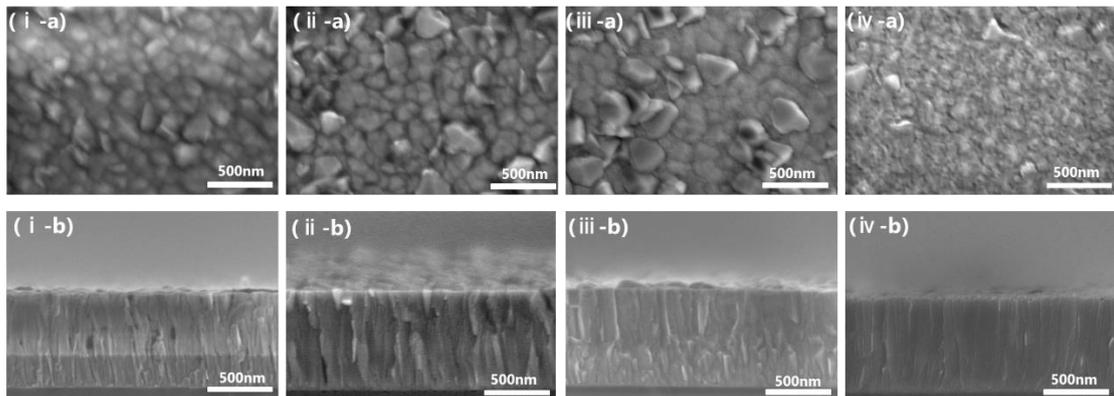


図 4.1.2 真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の SEM 測定結果
 (i) 真空アニーリングなし (ii) 400°C (iii) 500°C (iv) 600°C
 (a) 表面図 (b) 断面図

4.1.1.2 構造特性評価(XRD)

図 4.1.3 に真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターンと解析結果を示す。すべての温度条件で低角側にシフトしていた (002) ピークのピーク位置が改善され 34.42° に近づいたことが確認できる。また温度が高いほどピーク強度が増加し半値全幅が減少することが確認できた。解析結果より、すべての熱処理条件で残留応力が軽減されたことが分かる。また、500°C、600°Cの条件で c 軸の結晶子サイズが増加し結晶性が向上したことが分かる。

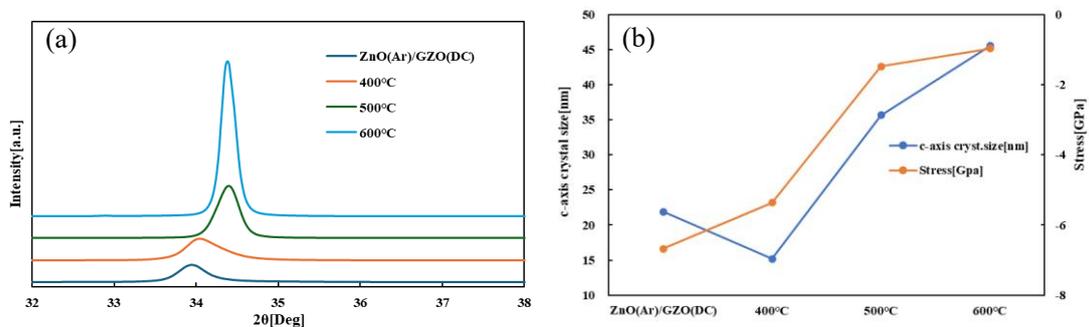


図 4.1.3 真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターン
 (a) 2θ パターン (b) 解析結果

4.1.1.3 光学特性評価

図 4.1.4 に真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果を示す。熱処理前の透過率は 82.8%だったが温度条件 400°Cで 75.3%、500°Cで 80.8%、600°Cで 82.37%と、温度条件を低いほど透過率が低下した。温度条件が高いほど酸化亜鉛薄膜の結晶性が十分に改善行われなかったことが考えられる。

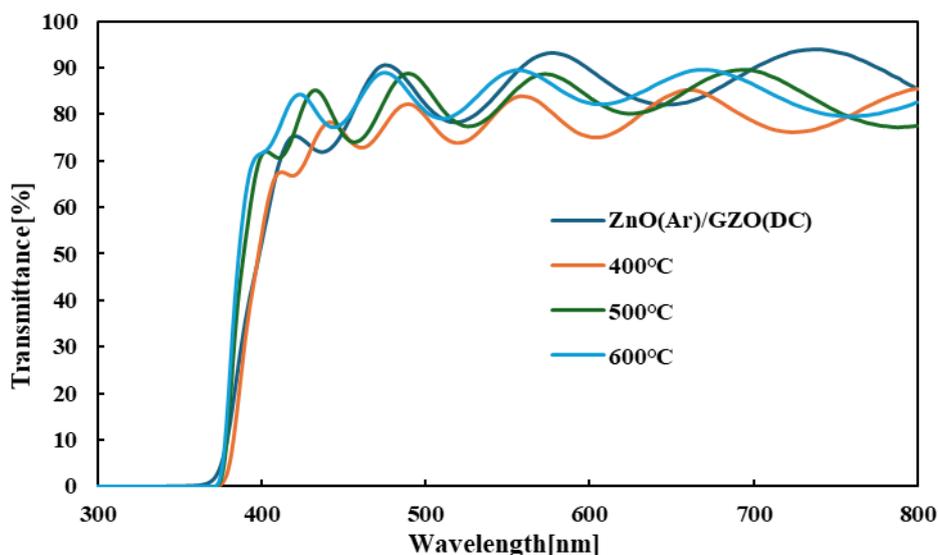


図 4.1.4 真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果

4.1.2 還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成

真空アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜に還元アニーリングを行った。熱処理条件を図 4.1.5 に示す。FG 中において 350°Cで 2 時間プレアニーリングを行い、440°Cまで昇温させて 5 時間熱処理を行った。

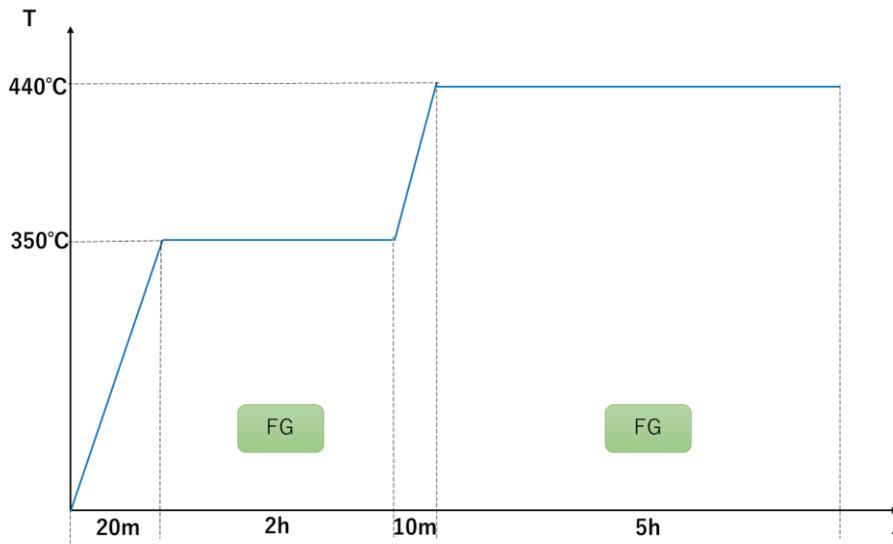


図 4.1.5 還元アニーリングの熱処理条件

4.1.2.1 構造特性評価(SEM)

図 4.1.6 に真空+還元アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の SEM 像を示す。表面図より、真空アニーリング温度 400°C、500°Cの条件で ZnO ナノ構造が確認できた。断面図より 400°Cと 500°Cの条件で酸化亜鉛ナノ構造が確認できた。これらのナノ構造は真空アニール処理を行っていないものと比較して配向性が優れていることが分かる。特に 500°Cの場合はガラス基板に対して垂直にナノ構造が成長していることが確認できた。ナノ構造の密度はそれぞれ真空アニーリング未処理では約 6 本/ μm^2 、400°Cで約 4 本/ μm^2 、500°Cでは約 5 本/ μm^2 だった。

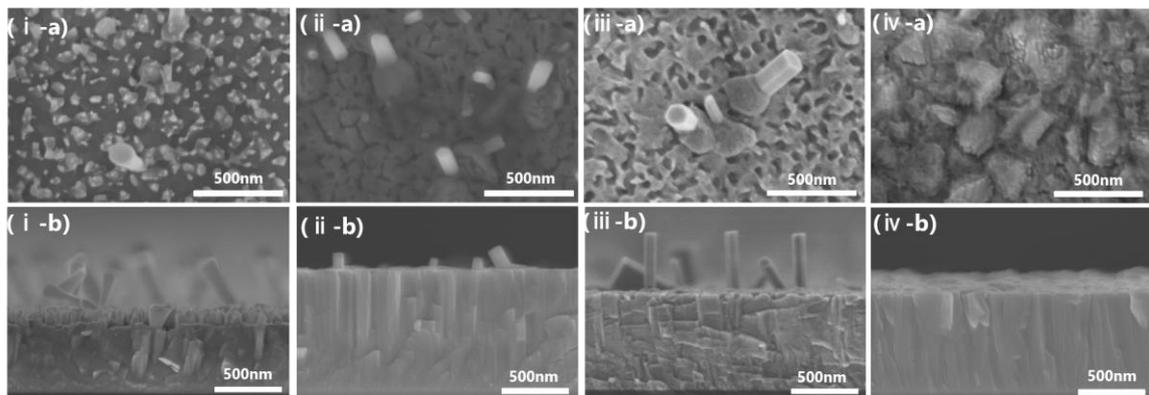


図 4.1.6 真空+還元アニーリングを行った ZnO/GZO 薄膜の SEM 測定結果

(i) 真空アニーリングなし (ii) 400°C (iii) 500°C (iv) 600°C

(a) 表面図 (b) 断面図

4.1.2.2 構造特性評価(XRD)

図 4.1.7 に真空+還元アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の XRD 2θ パターンを、図 4.1.8 にその解析結果を示す。すべての条件で(002)ピークが確認できた。真空熱処理なしではピーク位置 34.04° だった。温度条件が 400°C 、 500°C 、 600°C の場合、強いピークの位置はそれぞれ 34.10° 、 34.44° 、 34.45° だった。 500°C の条件で半値全幅が小さくピーク強度の高いものが得られた。

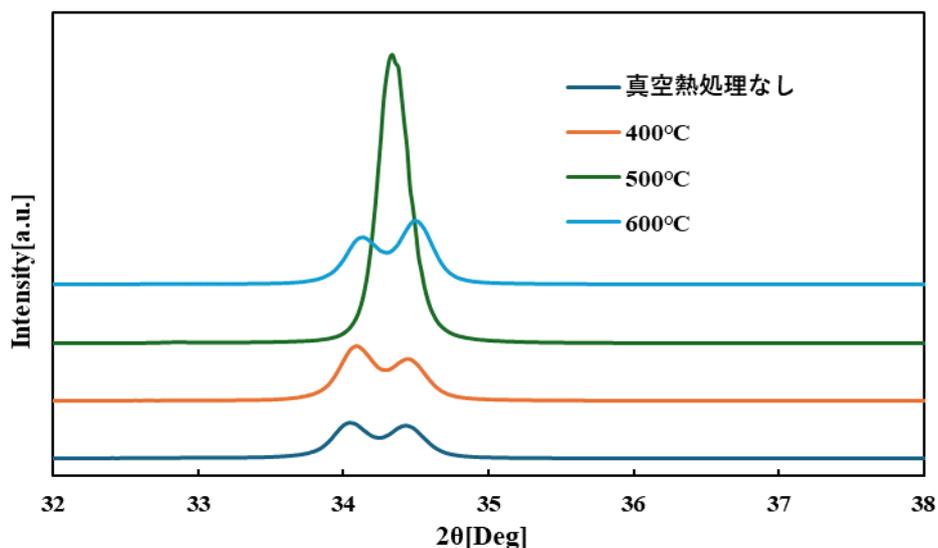


図 4.1.7 真空+還元アニーリングを行った ZnO/GZO 薄膜の XRD 2θ パターン

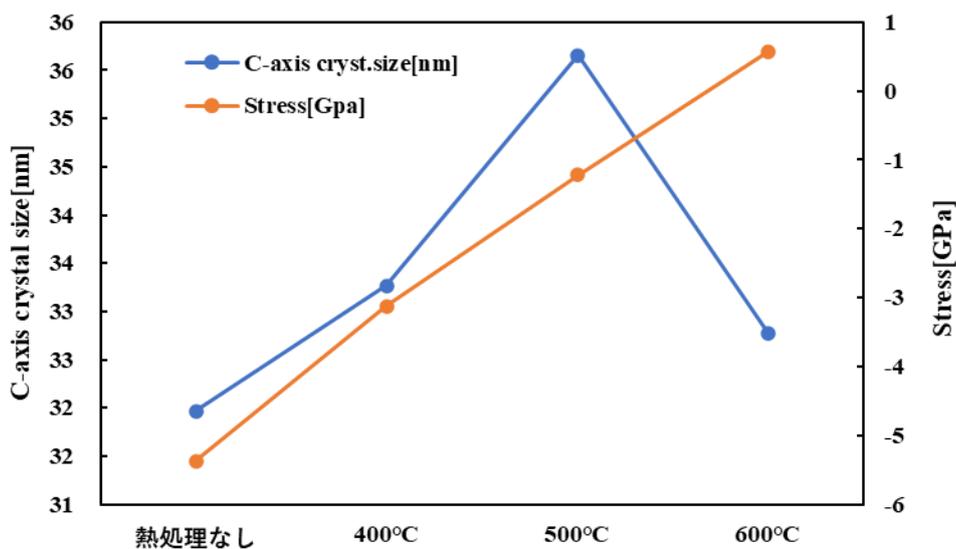


図 4.1.8 熱処理後の ZnO/GZO 薄膜の XRD 2θ パターン解析結果

4.1.2.3 光学特性評価

図 4.1.9 に真空+還元アニーリングを行った ZnO(Ar)/GZO(DC)薄膜の透過率測定結果を示す。すべての条件で 78%以上の透過率が得られた。

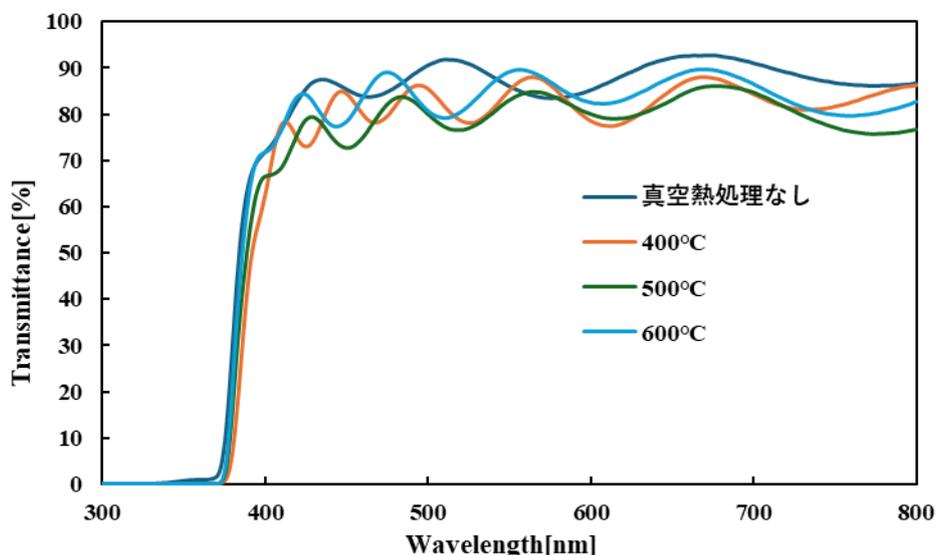


図 4.1.9 真空+還元アニーリングを行った ZnO/GZO 薄膜の透過率測定結果

4.2 RF 電源を用いて成膜した GZO 薄膜上に酸化亜鉛ナノ構造を合成

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて GZO 薄膜を成膜した。その上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて ZnO 薄膜をスパッタガスに Ar のみを用いるものと Ar, O₂ 混合ガスを用いるものの 2 種類の条件で成膜した。その後、4.1 章で最も ZnO ナノ構造の合成に効果を示した 500°C の条件で真空アニーリングを施した。最後に還元アニーリングを行い評価した。

4.2.1 RF 法を用いて成膜した GZO 基板の上に ZnO 薄膜の成膜と特性評価

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、ガラス基板の上に GZO 薄膜を 300nm 成膜した。成膜条件を表 4.2.1 に示す。以降、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した GZO 薄膜を GZO(RF)薄膜と表記する。

表 4.2.1 GZO 薄膜の成膜条件

基板	ターゲット	成膜圧力 [Pa]	電力 [W]	Arガス [sccm]	基板温度 [°C]
ガラス	GZO	1	60	30	150

表 4.2.2 に ZnO 薄膜の成膜条件を示す。RF マグネトロンスパッタリング法を用いて GZO(RF)薄膜上に ZnO 薄膜を 300nm 成膜した。3 章と同様にスパッタガスとして Ar のみを用いたものと Ar,O₂混合ガスを用いたものの 2 条件で成膜した。以降、GZO(RF)薄膜上に Ar のみを用いて成膜した薄膜を ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜、Ar,O₂混合ガスを用いて成膜した薄膜を ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)と表記する。

表 4.2.2 GZO(RF)薄膜上に成膜した ZnO 薄膜の成膜条件

基板	ターゲット	成膜圧力 [Pa]	電力 [W]	Arガス [sccm]	O ₂ ガス [sccm]	基板温度 [°C]
GZO(RF)	ZnO	1	180	30	0	150
GZO(RF)	ZnO	1	180	10	30	150

4.2.1.1 構造特性評価(SEM)

図 4.2.1 に GZO(RF)薄膜の SEM 像を示している。表面図から均一性のある粒子が確認できた。粒子径は 143nm であった。断面図からはガラス基板に対して垂直に薄膜が成長しているのが確認できた。

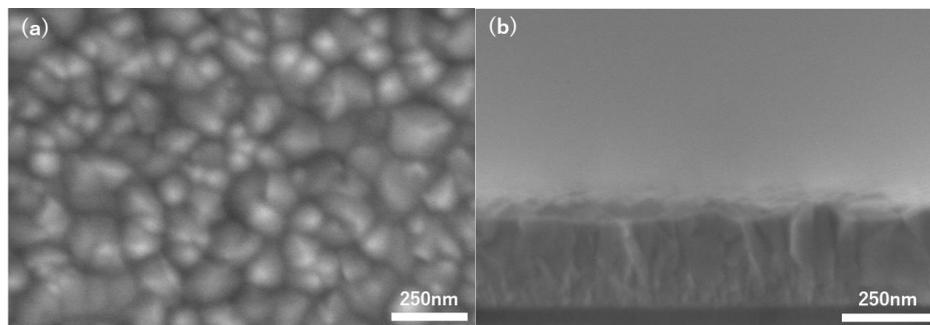


図 4.2.1 GZO(RF)薄膜の SEM 測定結果

(a) 表面図 (b) 断面図

図 4.2.2 に ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 像を示す。表面図からは二種類の薄膜で均一性のある粒子が確認できた。ZnO(Ar)/GZO(RF)の粒子径は 132nm であった。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)の粒子径は 125nm であった。断面図からはどちらの薄膜もガラス基板に対して垂直に柱状に成膜されていることが確認できた。

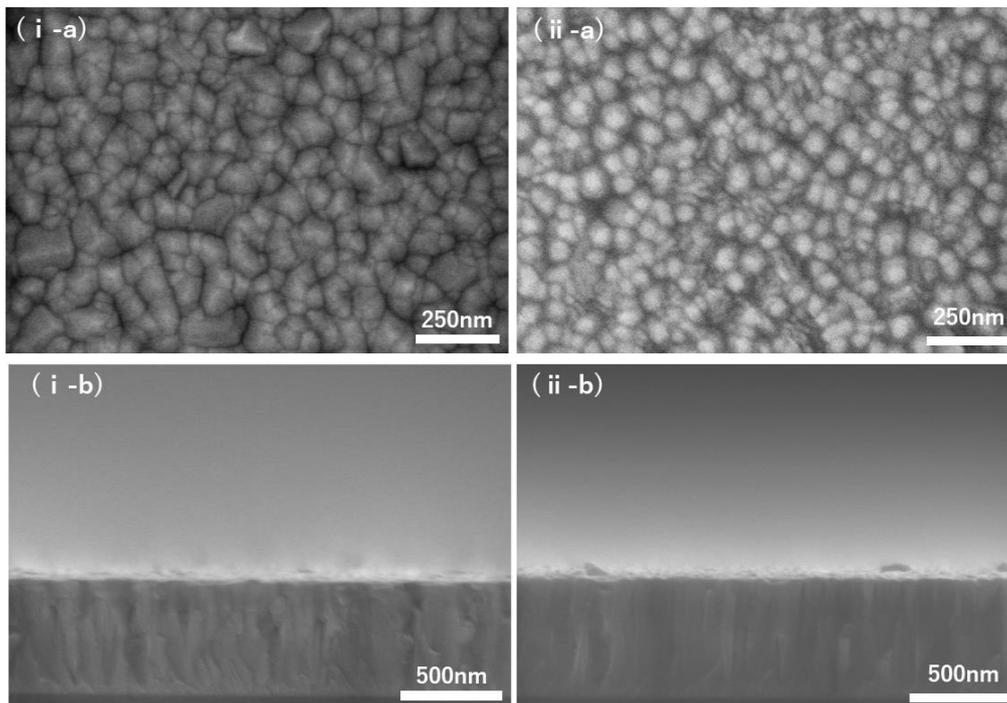


図 4.2.2 ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 測定結果

(i) ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜

(a) 表面図 (b) 断面図

4.2.1.2 構造特性評価(XRD)

図 4.2.3 に ZnO/GZO(RF)薄膜の XRD 2θ パターンを示す。すべての薄膜で(002) ピークが確認できた。GZO(RF)のピーク位置は 34.22° 、ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜のピーク位置は 34.22° 、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜のピーク位置は 34.18° だった。また、解析結果より、ZnO(Ar)/GZO(RF)はピーク位置の低角側へのシフトが小さいため圧縮残留応力が弱く、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜は半値全幅が小さいことから c 軸方向の結晶子サイズが大きく結晶性がよいことが分かった。

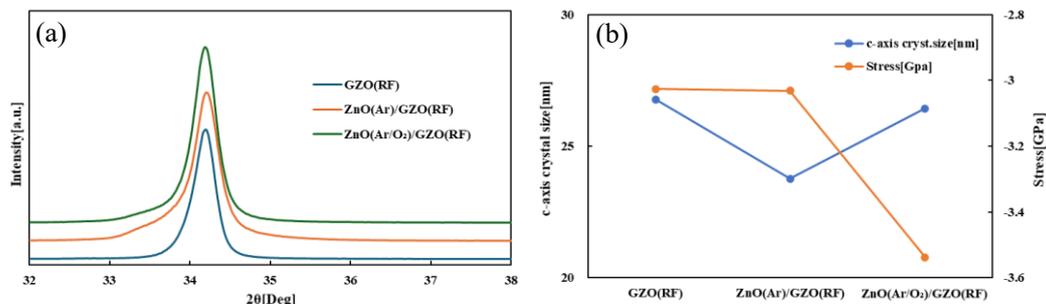


図 4.2.3 GZO(RF)薄膜、ZnO/GZO(RF)薄膜の XRD 2θ パターン

(a) 2θ パターン (b) 解析結果

4.2.1.3 光学特性評価

図 4.2.4 に ZnO/GZO(RF)薄膜の透過率測定結果を示す。GZO(RF)薄膜の透過率は 85.4%、ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜の透過率は 80.0%、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜の透過率は 78.3%だった。

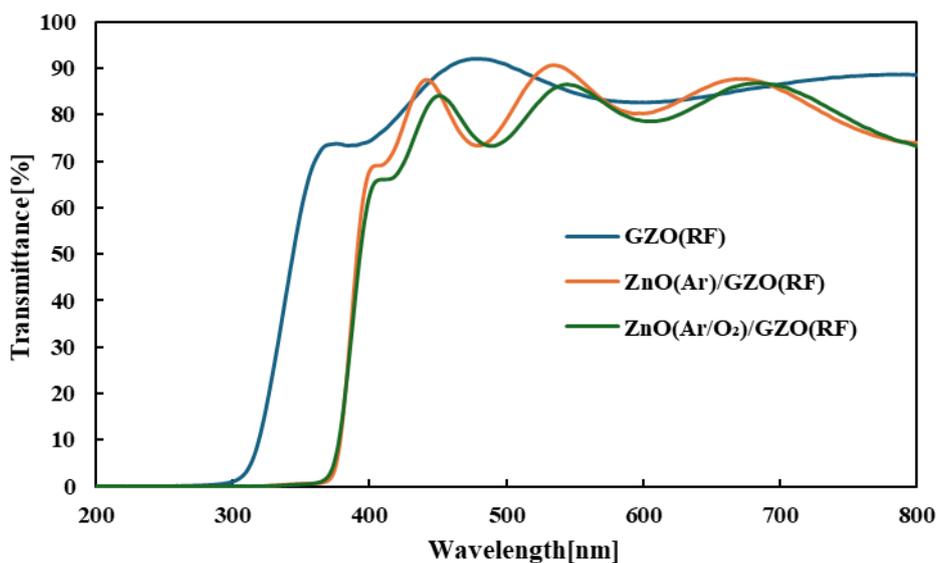


図 4.2.4 ZnO/GZO(RF)薄膜の透過率測定結果

4.2.1.4 電気特性評価

GZO(RF)薄膜の抵抗率は $8.14 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ となった。DC 法を用いた成膜した GZO 薄膜と比較して ITO 膜に近い低抵抗率が得られた。

4.2.2 真空アニーリング法を施した ZnO/GZO(RF)薄膜の特性評価

ZnO(Ar)/GZO 薄膜、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)に真空中で熱処理を施した。20 分で 500°Cまで昇温し 500°Cで 1 時間熱処理を行った。

4.2.2.1 構造特性評価(SEM)

図 4.2.5 に真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 像を示す。表面図からは均一性のある粒子が確認できた。断面図からは薄膜がガラス基板に対して垂直に成長しているのが確認できた。

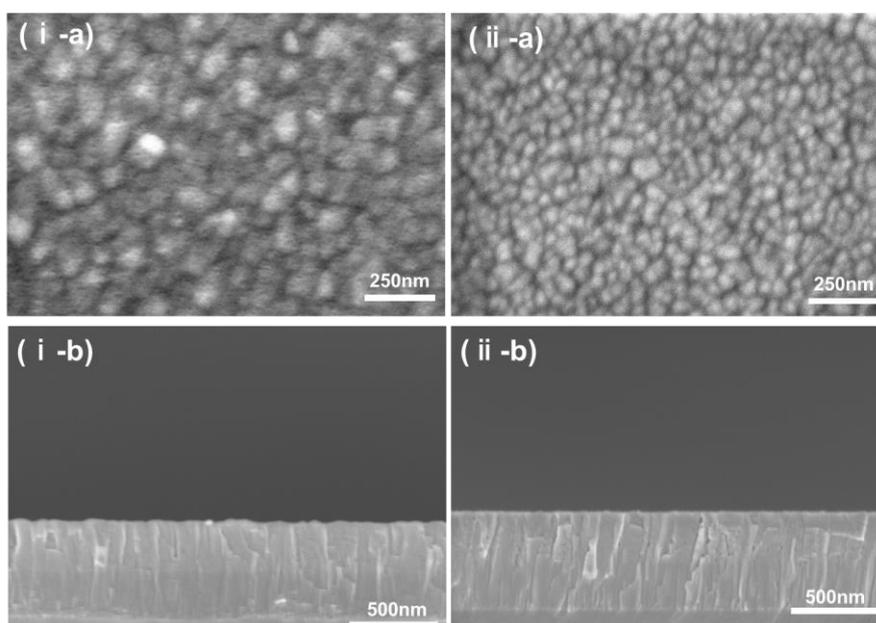


図 4.2.5 真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 測定結果
 (i) ZnO(Ar)/GZO(RF) (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)
 (a) 表面図 (b) 断面図

4.2.2.2 構造特性評価(XRD)

図 4.2.6 に真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の XRD 2θ パターンを示す。それぞれの薄膜に真空アニーリングを施すことでピークの低角側へのシフトが改善されピーク強度が増加したことが分かる。ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜はピーク改善により膜内の圧縮残留応力は三分の一未満に低減された。また、c 軸方向の結晶子サイズも 24nm から 43nm まで増加した。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜はピーク位置改善により残留応力が五分之一未満に低減された。また、c 軸方向の結晶子サイズは 31nm から 52nm まで増加した。

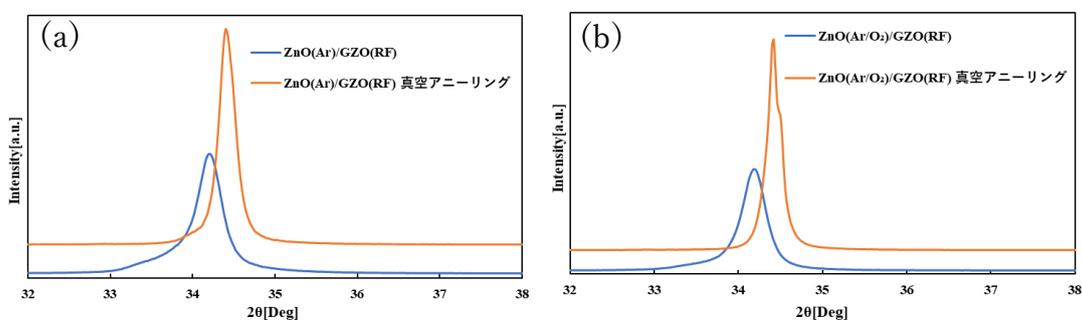


図 4.2.6 真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の XRD 2θ パターン
 (a)ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (b)ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜

4.2.2.3 光学特性評価

図 4.2.7 に真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の透過率測定結果を示す。ZnO(Ar)/GZO(RF) 真空アニーリングの透過率は 81.6%だった。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF) 真空アニーリングの透過率は 79.2%だった。それぞれの薄膜が真空アニーリングを施すことで透過率が 1%程度増加したため、熱処理によって結晶性が向上していることが要因ではないかと考えられる。

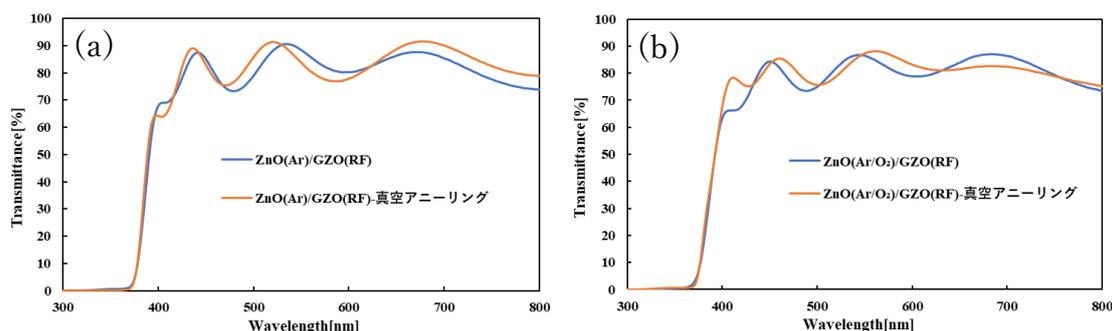


図 4.2.7 真空アニーリングを施した ZnO/GZO(RF)薄膜の透過率測定結果
(a) ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (b) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜

4.2.3 還元アニーリング法による酸化亜鉛ナノ構造の合成と特性評価

成膜した ZnO/GZO(RF) 薄膜に還元アニーリングを行った。350°Cで 2 時間ブリアニーリングを行った後 440°Cに昇温させて 5 時間熱処理を施した。

4.2.3.1 構造特性評価(SEM)

図 4.2.8 に還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)の SEM 像を示す。表面図より、熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜はナノ構造を局所的に有していた。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜の熱処理後からは酸化亜鉛ナノ構造は確認できなかった。断面図より熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜には酸化亜鉛ナノ構造の成長が見られた。長さは 300nm だった。熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)からは酸化亜鉛ナノ構造は確認できなかった。

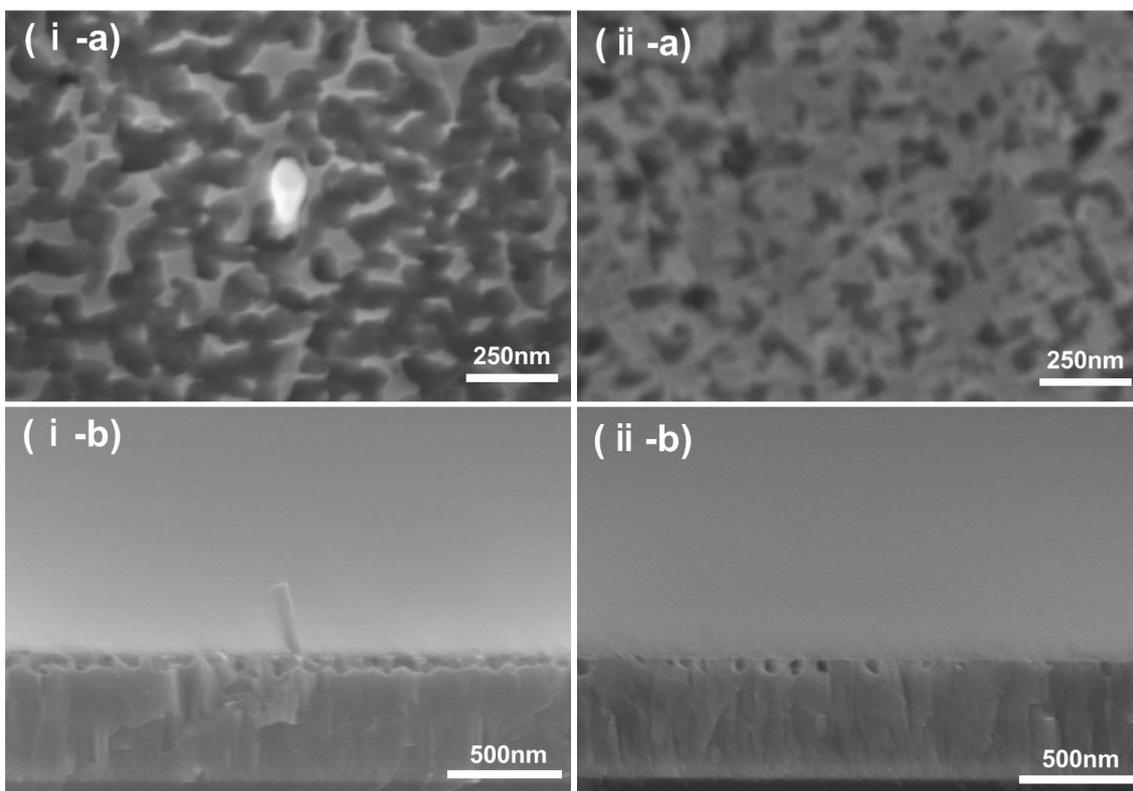


図 4.2.8 還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 測定結果
 (i) ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜
 (a) 表面図 (b) 断面図

図 4.2.9 に真空+還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 像を示す。真空アニーリングを行うことでそれぞれの薄膜から酸化亜鉛ナノ構造が確認できた。断面図より、酸化亜鉛ナノ構造が薄膜に対して斜め方向に成長しているのが確認できた。熱処理後の ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜が有していた酸化亜鉛ナノ構造は密度約 2 本/ μm^2 で平均の長さは 465nm だった。熱処理後の ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜が有していた酸化亜鉛ナノ構造は密度約 4 本/ μm^2 で平均の長さは 403nm だった。

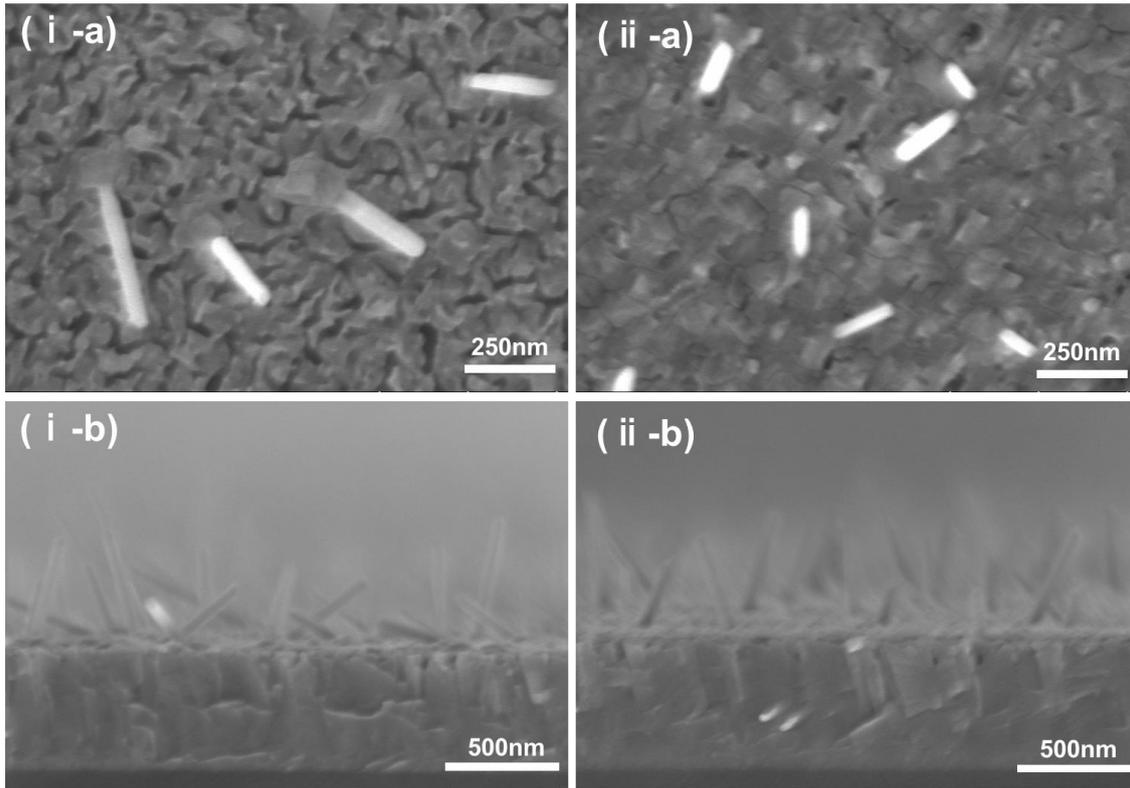


図 4.2.9 真空+還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)薄膜の SEM 測定結果
 (i)ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜
 (a)表面図 (b)断面図

4.2.3.2 構造特性評価(XRD)

図 4.2.10 に還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)の XRD 2θ パターンを示す。2 種類の ZnO/GZO(RF)薄膜に対して真空アニーリング処理を施してから還元アニーリングを行ったものは真空アニーリング処理を行っていないものと比較して高い強度の(002)ピークが確認できた。また、ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜の熱処理後では圧縮残留応力がなくなり、0.2GPa の引っ張り残留応力が発生した。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜の熱処理後でも同様に 0.8GPa の引っ張り残留応力が発生した。c 軸結晶子サイズもそれぞれ真空アニーリング処理を施したものの方が大きいサイズが得られた。

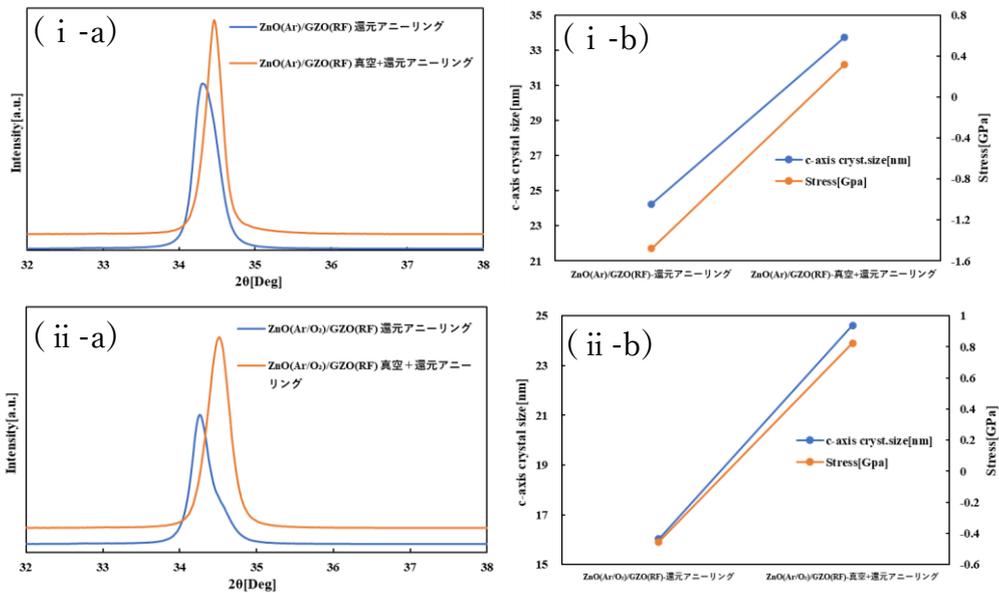


図 4.2.10 還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)の XRD 2θ パターン
 (i) ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (ii) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜
 (a) 2θ パターン (b) 解析結果

4.2.3.3 光学特性評価

図4.2.11 に還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)の透過率測定結果を示す。ZnO(Ar)/GZO(RF)-還元アニーリングの透過率が 81.4%、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)-還元アニーリングの透過率が 81.1%であったのに対し、ZnO(Ar)/GZO(RF)-真空+還元アニーリングの透過率は 83.9%、ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)真空+還元アニーリングの透過率は 81.3%であった。ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)において、真空アニーリング処理によって透過率が向上したがその後の還元アニーリングによって真空アニーリングを施していないものの方が透過率が高くなった。これは成長したナノ構造によって透過率が減少しているからではないかと考える。

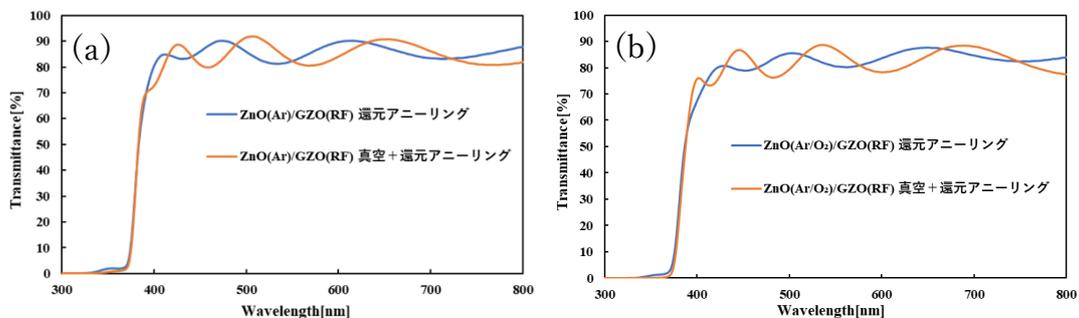


図 4.2.11 還元アニーリングを行った ZnO/GZO(RF)薄膜の透過率測定結果
 (a) ZnO(Ar)/GZO(RF)薄膜 (b) ZnO(Ar/O₂)/GZO(RF)薄膜

第5章 結論

・マグネトロンスパッタリング法による GZO 薄膜の成膜

DC マグネトロンスパッタリング法と RF マグネトロンスパッタリング法でガラス基板上に高透過率の GZO 薄膜を成膜できた。RF 電源を用いて成膜した薄膜は $8.14 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ の低抵抗率を有しており、ITO の代替材料としての利用が期待できる。

・RF マグネトロンスパッタリング法による ZnO 薄膜の成膜

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて高透過率、高結晶性を有した ZnO 薄膜を成膜できた。圧縮残留応力の大きい GZO(DC) 薄膜上には圧縮残留応力が強く、圧縮残留応力の小さい GZO(RF) 薄膜上には圧縮残留応力が小さく成膜されたため、ある程度基板の残留応力を引き継ぐと言える。

・還元アニーリングのプレアニーリング温度依存性評価

Ar ガスを用いて成膜した酸化亜鉛薄膜では 350°C 、Ar、 O_2 混合ガスを用いて成膜した薄膜では 200°C 、 250°C のプレアニーリング温度で酸化亜鉛ナノ構造が確認できた。 350°C のプレアニーリング温度で Ar ガスを用いて成膜した酸化亜鉛薄膜から最も長さや密度が大きい酸化亜鉛ナノ構造が得られたため、今後の還元アニーリングの条件として適用できると考えられる。

・真空アニーリングの薄膜への効果

成膜した酸化亜鉛に真空アニーリング処理を施すことで薄膜の XRD の 2θ パターンは格子面(002)ピーク位置の低角側へのシフトが改善され残留応力が軽減された。処理温度が高いほどピークシフトは小さくなり、ピーク強度も増加したため高温での真空アニーリング処理が薄膜の結晶性改善に有効であると考えられる。

・真空アニーリングの酸化亜鉛ナノ構造合成への効果

DC 法で成膜した GZO 基板に成膜した ZnO 薄膜では真空アニーリング処理によって酸化亜鉛ナノ構造の配向性が改善された。RF 法で成膜した GZO 基板に成膜した ZnO 薄膜では酸化亜鉛ナノ構造の長さ、密度が向上した。また、Ar ガスのみを用いて成膜した酸化亜鉛薄膜からより高結晶性を有する酸化亜鉛ナノ構造が得られた。これらのことから、真空アニーリング処理は酸化亜鉛ナノ構造の合成にも有効であると考えられる。

謝辞

本研究を進めていく上で、丁寧なご指導、研究、論文のサポートをして頂きました李朝暘教授に心よりお礼を申し上げます。また、装置の仕様方法や原理を教えていただいた Htet Su Wai さんにお礼を申し上げます。

最後に私の6年間の大学生活を支えて頂いた友人、家族、教授方すべての方々に対し深い感謝の意を表します。ありがとうございました。

参考文献

- [1]経済産業省資源エネルギー庁 2023, “「エネルギー白書 2023」, ”
- [2]Liyuan Han, “Current and Future Trend of the Technology Development of a Dye-sensitized Solar Cell, ”April 2001.
- [3]近藤道雄, “シリコン系太陽電池の現状と展望, ”March 2007.
- [4]宮坂力, “色素増感太陽電池の開発 ー現状と課題ー, ”日本写真学会誌, 74 巻, 6 号, pp260-266, September 2011.
- [5]早瀬修二, “色素増感太陽電池の高効率化に対する研究動向, ”July 2008.
- [6] ペクセル・テクノロジーズ株式会社, 色素増感太陽電池の仕組み
<http://www.peccell.com/shikiso.html>
- [7] 日本経済新聞, 変換効率 15%、色素増感太陽電池が実用化に前進
https://www.nikkei.com/article/DGXNASFK1601J_W3A710C1000000/, July 2013.
- [8] PRTIMES , 26.81%、LONGi が結晶シリコン太陽電池の世界記録達成
<https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000028.000083134.html>, November 2022.
- [9]Shengwen Hou, “Development of a Novel High Efficiency Dye-sensitized Solar Cell Using ZnO Based Electrodes, ”March 2017.
- [10]表面処理対策 Q&A 1000 編集委員会, 表面処理対策 Q&A 1000, 表面処理対策 Q&A 1000(編), 産業技術サービスセンター, 東京, 1995.
- [11] 株式会社真空デバイス, スパッタ装置、マグネトロンスパッタの原理
<https://www.shinkuu.co.jp/the-principle-of-magnetron-sputtering/>
- [12] 製造タイムズ, 焼きなまし | 焼き入れなど熱処理の仕組みや種類
<https://seizotimes.com/焼き入れなど熱処理の仕組み/>, July 2020.
- [13] 馬来国弼, “スパッタリングにより形成された薄膜の内部応力, ”March 1992.
- [14] JAIMA 日本分析機器工業会, 走査電子顕微鏡(SEM)の原理と応用
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>

- [15] JAIMA 日本分析機器工業会, X 線回折装置の原理と応用
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/xrd/>
- [16] JAIMA 日本分析機器工業会, 紫外線分光光度計の原理と応用
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/>
- [17] 国立研究開発法人新エネルギー産業技術総合開発機構,
“マルチセラミックス膜新断熱材料の開発,”平成 21 年 10 月.
- [18] ナプソン株式会社, “【技術解説】抵抗率、シート抵抗測定 of 原理,”
<https://www.napson.co.jp/technique/>.
- [19] Chan Park, “residual stress analysis using XRD($\sin^2 \phi$ method), ”
<https://ocw.snu.ac.kr/sites/default/files/NOTE/2019-XSA-16-residual%20stress-03-09.pdf>, 2019.
- [20] 高木悟, “透明導電膜の現状と今後の課題,”
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj/50/2/50_2_105/_pdf/-char/ja, October 2006.
- [21] 山下竜生, “色素増感太陽電池への応用のため GZO 基板上に酸化亜鉛光電極の作成,”March 2022.