

アニール効果による酸化亜鉛薄膜の低抵抗化

井手 亜貴子¹⁾・吉野 賢二²⁾

Annealing Effects on Impurities-Doped ZnO Films by Spray Method

Akiko IDE, Kenji YOSHINO

Abstract

Ga-doped ZnO thin films were grown on glass substrate by a conventional spray method at 150°C using Diethyl zinc based solution. The Ga-doped ZnO thin films had a low sheet resistivity of 15.0Ω/sq., a carrier concentration of $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and mobility of $20.0 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ at optimal Ga content of 2 at% upon hydrogen annealing at 450°C. It was assumed that an increase of the n-type carrier concentration is due to increase oxygen vacancies by reacting hydrogen and oxygen in ZnO from X-ray photoelectron spectroscopy results.

Keywords: ZnO, TCO, diethyl zinc(DEZ)

1. はじめに

1.1 透明導電膜

近年、透明酸化半導体は幅広い分野で応用されているが、その物性面においてあまり明確にされていなかった。液晶ディスプレイやプラズマディスプレイパネルの急速な普及、また有機 EL や電子ペーパーなどのフレキシブルディスプレイの実用化に伴った透明導電膜の開発が進んでいる。最近ではスマートフォンやタブレット型端末が普及し始めており、ディスプレイ一体型のタッチパネルへの応用が増加し、これらの機能性や耐久性において画期的な発展がされている。ディスプレイ市場における透明導電膜の発展はいくつかの段階に分けることができるが、透明導電膜の大きな特徴である「透明性」と「導電性」を兼ね備えることで、光から電気に関する素子を構成されてきた。これらを用いた有機 EL 素子の発展が進み、「平坦性」と「数Ω/sq. 程度の導電性」を求められるようになったが、さらに有機 EL 素子の構造の変化から「低ダメージプロセス」の技術が必要とされている¹⁾。

また、ディスプレイ材料だけでなく、透明酸化半導体は太陽電池の透明電極にも用いられている。シリコン (Si) 系薄膜太陽電池や CuInSe₂ (CIS) 系薄膜太陽電池など、それぞれの用途に応じた機能や性能を持った透明導電膜が求められている。

Si 系薄膜太陽電池は、「ガラス基板/透明導電膜/Si 層/裏面電極」で構成されるスーパーストレート型と、「ガラ

ス基板/裏面電極/Si 層/透明導電膜」の順番に構成されるサブストレート型に分類される。どちらの構造においても透明導電膜の特性として重視されるのが薄膜の透過率である。光はガラス基板及び透明導電膜を通して Si 層に到達するため、より高い透過率の膜が求められ、アモルファスシリコン薄膜太陽電池では約 300~800 nm 程度の波長領域に依存する。より高い透過率にするためには、薄膜化するキャリア濃度を低下させ、近赤外波長領域における自由電子の吸収を抑えるなどの工夫が必要であるが、膜の比抵抗が高くないように工夫が必要である²⁾。

CIS 系薄膜太陽電池は、Si 系薄膜太陽電池と同様にスーパーストレート型及びサブストレート型で作製されている。サブストレート型の場合、透明導電膜として用いられているのは酸化亜鉛 (ZnO) である。CIS 系太陽電池における ZnO 膜へ求められる特性としては、Si 系薄膜太陽電池と同じく高透過率・低抵抗である。さらに、p 型 CIS 系光吸収層で発生した光電流を流れやすくするためには、膜自体の移動度が高い必要がある。抵抗率を下げるためにドーパントの添加量を増加すると、透過率が減少してしまうため、これらの条件を踏まえた最適化が必要となる。透過率及びシート抵抗の関係上、ZnO 膜におけるシート抵抗は 10 Ω/sq. 程度が目安となっている^{1,3,4)}。

透明導電膜の材料は、前述の通り様々な種類の材料が実用化されているが、主流となっているのはスズを添加した酸化インジウム (Indium tin oxide : ITO) である。ITO は、①低抵抗、②下地基板への密着性、③高透過率、④適度な耐薬品性、⑤電気化学的な安定性などの特性を持

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電子物理工学科准教授

つため幅広く利用されているが、主原料であるインジウム (In) が非常に高価であるというマイナス面がある。地球上で存在量が希少もしくは流通・使用量が少ない非鉄金属はレアメタルとされているが、In もその一つである。生産量が多いベースメタルとされる銅 (Cu) やアルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn) などと比較して、In は年々価格が高騰している⁵⁾。さらに In は非常に高い毒性を持っているため、取扱い作業には十分に注意が必要である。2001年、日本で In 吸入による肺の間質性肺炎による死亡例が報告され、またその他にも ITO を取り扱っていた作業の間で肺の障害の症例がいくつか報告されており、生体の健康障害に影響することが明らかにされた。これらの報告を受けて、2004年に厚生労働省より取扱いに関する通達⁶⁾が行われ、化学物質等安全データシートに In の有害性が記述されるようになった。このような背景から、In を用いないレアメタルフリーである材料の必要性が高まっているが、ITO の原材料である In の需要は増加の一途をたどっており、代替材料の開発は大きな課題となっている。

1.2 酸化亜鉛薄膜

直接遷移型である酸化亜鉛 (Zinc Oxide : ZnO) は、室温で約 3.3 eV のバンドギャップを持つことから、可視光領域において透明であり、ワイドギャップ半導体として様々なところで応用されており、前章にて述べたディスプレイ用透明電極、太陽電池用透明電極の他にも、バリスタ⁷⁾や紫外線センサー⁸⁾、ガスセンサー⁹⁾などの主な材料として応用されている。ZnO は、ウルツ鉱型結晶を有しており、金属亜鉛と同様に中心対称性をもたない六方晶である。酸素空孔 (V_O)、格子間亜鉛 (Zn_i) のような格子欠陥の導入や、不純物添加などキャリアの制御を行う。ZnO 膜にはドーパントとして 3 価金属であるガリウム (Ga)、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B) などが用いられ、Zn と置換するもしくは格子間に位置することでドナーとなる。イオン半径を踏まえると、 Zn^{2+} が (0.75 Å) であるため、イオン半径が (0.53 Å) である Al^{3+} や (0.62 Å) の Ga^{3+} が適している¹⁰⁻¹³⁾。

透明導電膜の作製には様々なプロセスが用いられており、ドライプロセスとウェットプロセスの二つに大きく分類することができる。ドライプロセスは主に真空雰囲気下で作製されており、マグネトロンスパッタリング法¹⁴⁾、イオンビームスパッタリング法¹⁵⁾、有機金属気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : MOCVD 法)¹⁶⁾、分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy : MBE 法)¹⁷⁾などが挙げられる。大きな特徴としては、均一な膜が比較的低温で得られ、その物性値も安定的であるということである。ウェットプロセスは、スピコート法やゾル-ゲル法¹⁸⁾、でスプレー熱分解法^{19,20)}などが挙げられ、これらは非真空環境下で成膜が可能であるため真空装置のように複雑な操作を必要とせず、簡単に薄膜

を作製できる。しかし、ウェットプロセスにおける原料溶液の組み合わせは数多くあり、それぞれのプロセスに適した原料を見つけ出すことが非常に困難である。このように様々なプロセスがあるが、現在工業的に広く用いられているプロセスはマグネトロンスパッタリング法である。しかし、高真空・高温・高電圧などの条件を満たすスパッタ装置が必要不可欠であり、コストがかかってしまう。また、スパッタリング法はプラズマによるダメージが大きく、形状が複雑な下地基板への成膜などは困難であるため、非真空で簡易的に作製可能なウェットプロセスが注目を集めている。本研究で用いたスプレー熱分解法は、霧状にした原料溶液を下地基板に吹き付けるという簡易的な成膜方法であり、装置の構成も簡素であることから、装置面のコスト及び作製時間の削減が可能である^{19,20)}。ウェットプロセスにおける ZnO 膜の作製温度は 400°C 以上の報告がほとんどであったが、これまでに、新規塗布材料を用いてスプレー熱分解法により ZnO 膜の低温作製 (100°C 以下) に成功し²¹⁾、また、スプレー法と同様にウェットプロセスであるスピコート法により 50°C 以下の低温作製にも成功している²²⁾。

ZnO 膜の低温作製は可能になったが、応用化までは更なる改善が必要である。Table 1 に異なるプロセスにおける ZnO 膜及びドナー性不純物添加 ZnO 膜の抵抗率一覧を示す。非真空プロセスは高温成膜にも関わらず、真空プロセスと比較して抵抗率が明らかに高い。Oh 等³⁰⁾の報告によると、Al 添加 ZnO 膜にアニール処理を行うことで物性値が変化することが分かっており、また大気及び水素という異なる雰囲気下でアニール処理を行うことで、それぞれの電気伝導度が異なる傾向を示すという報告がされている²⁷⁾。半導体におけるアニール処理は、結晶中の乱れや応力を低減し、結晶性が向上することで粒界サイズが増加するということが知られている¹⁰⁾。

Table 1 各プロセスにおける ZnO 膜及び不純物添加 ZnO 膜の抵抗率

プロセス	温度	不純物	抵抗率 [Ω·cm]	文献
RFMS	室温	-	2.0×10^{-3}	23)
RFMS	室温	Al	5.87×10^{-2}	24)
RFMS	室温	Ga	6.20×10^{-4}	25)
RFMS	90 °C	In	8.10×10^{-4}	26)
スプレー	390 °C	-	$10^4 \sim 10^8$	27)
スピコート	550 °C	Al	178.0	28)
ディップコート	500 °C	-	2.0×10^{-2}	29)

※RFMS : RF マグネトロンスパッタリング

1.3 本研究の目的

前述したことを踏まえると、ZnO 膜へのアニール処理は物性値を変動させる処理として有効的であり、真空プロセスにより作製した ZnO 膜と同等の物性値を得られる可能性があると考えられる。そこで、本研究では非真空プロセスであるスプレー熱分解法を用いて低温作製した不純物添加 ZnO 膜へポスト処理としてアニール処理を行い、低抵抗・高移動度を目的とした電気特性の改善を検討した。

2. 実験方法

スプレー熱分解法は、霧状にした原料溶液を加熱した基板に吹き付けるという簡易的な成膜方法である^{19,20)}。Fig. 1 にスプレー熱分解法の概略図を示す。真空装置を用いない非真空プロセスであるため、装置のコスト及び成膜時間の削減が可能である。成膜のパラメータとしては、基板温度、基板までの距離、キャリアガス流量等が挙げられる。

本研究では、ジエチル亜鉛を原料とした溶液を用いて酸化亜鉛薄膜を作製した。ドナー性不純物としてトリエチルガリウム (TEG) を 2 at% 添加した溶液を用いて、基板はソーダライムガラスを使用し、キャリアガスに窒素を用い、基板温度は 150°C で成膜を行った。また、スプレー法により作製した Ga-doped ZnO 膜を水素雰囲気 (H₂=5%) で RTA 装置 (アルバック理工株式会社 MILA-5000) を用いて熱処理を行った。熱処理温度は 100~500°C で、熱処理時間は 20 min. で行った。これらのサンプルについて結晶構造及び表面構造を X 線回折及び走査型電子顕微鏡を用いて評価し、透明性及び電気特性を透過率測定及びホール測定で行った。また、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS) を用いて薄膜の組成分析を行った。

X 線回折は、ディフラクトメータ (PANalytical X'Pert PRO Diffractometer) を用いて測定を行った。X 間線管電流は 40 mA, 加速電圧は 45 KV, 測定範囲は 20~90°、測定間隔は 0.05 °、測定速度は 3.5 °/min に設定した。次にモノクロメータで K_β 線を除去に単色化された X 線を受光スリットで集光し、計数管にて測定する。得られたピークデータをパーソナルコンピュータによって平滑化、バックグラウンド除去、K_{α2} の解析処理を行い、JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) との比較検討を行った。酸化亜鉛は六方晶系に属するので、面間隔 d 、面指数 (hkl) 、 a 、 c 軸の格子定数は次式を満たす。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

また粒界サイズは、XRD 測定より求めた半値幅 B [rad]、入射角の波長 λ (ここでは銅の波長: 1.5406Å)、反射角 θ [rad] との関係式 (Scherrer の式) で表せられる。

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

本研究では、紫外可視近赤外分光光度計 (JASCO V-670 Spectrophotometer) を用いて透過率測定を行った。ハロゲンランプを光源に使い、検出器に入射した光は電気信号に変換し、同期整流したのちにデジタル変換した。また、検出には透過して散乱した光を拾うことが可能である積分球を用い、パーソナルコンピュータに出力した。

XPS 測定は X 線を試料に照射し、各軌道にある電子を真空中に放出させ、その運動エネルギーを測定する。XPS 測定で得られるスペクトル中には、内殻電子レベルのイオン化によるスペクトルのみならず、その他の物理家庭によるさまざまなピークが出現する。したがって、これらのピークの起源が分かっているならば、測定試料の電子状態 (化学状態) を推定することが可能である。また、電子の脱出深さは非常に短いため、XPS で検出される光電子は主に表面数原子層から放出されたものであり、最も有力な表面分析法の 1 つといえる。

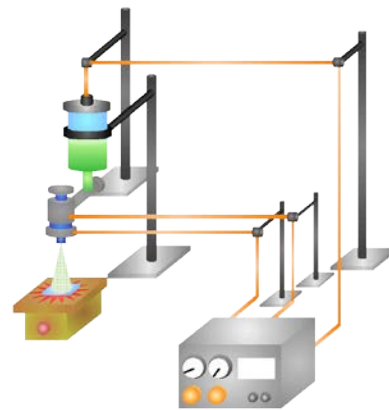


Fig. 1 スプレー装置概略図

3. 実験結果および考察

3.1 X 線回折法

ジエチル亜鉛を原料とした溶液を用い、スプレー熱分解法で Ga-doped ZnO 薄膜をガラス基板の上に 150°C で作製した。作製後、Ga-doped ZnO 薄膜を水素雰囲気下で 100~500°C でアニールし、それぞれの評価を行った。

X 線回折を用いて、アニール温度変化 Ga-doped ZnO 薄膜の結晶構造及び格子定数、粒径を求めた。Fig. 2 にアニール温度変化 ZnO 薄膜の XRD スペクトルを示す。すべてのサンプルにおいて JCPDS (361451) カードのピークである (1010)、(0002)、(1011)、(1013) と一致した³¹⁾。不純物 Ga を添加したことによる異相もなく、六方晶系ウルツ鉱型が多結晶 ZnO が形成されている。また、アニール前の Ga-doped ZnO 膜の XRD スペクトルは a 軸配向を示した。その後、100~500°C で水素アニールを行っても、スペクトルの形状に変化は見られず、アニール前と同様に a 軸配向を示した。A. Miyake³²⁾らは低温で作製した

Ga-doped ZnOにおいて同様の傾向を示すと報告しており、本研究と一致している。したがって、この温度範囲でのアニールによる結晶性の変化はほとんどないと推測される。

X線回折の結果より算出した粒径は27 nmから31 nmの間であり、アニール温度増加にともなわずかに粒径が増加していたが、大きな変化は見られなかった。また、アニール処理前及びアニール処理後のGa-doped ZnO膜の格子定数はいずれも、JCPDSカードにおけるa軸及びc軸の格子定数3.25 Å及び5.20 Åとほぼ同等の値が得られた。Oh等³⁰⁾の報告では、水素アニール前後における(0002)のピーク位置及び半値幅の変化は見られず、本研究での結果とほぼ一致している。

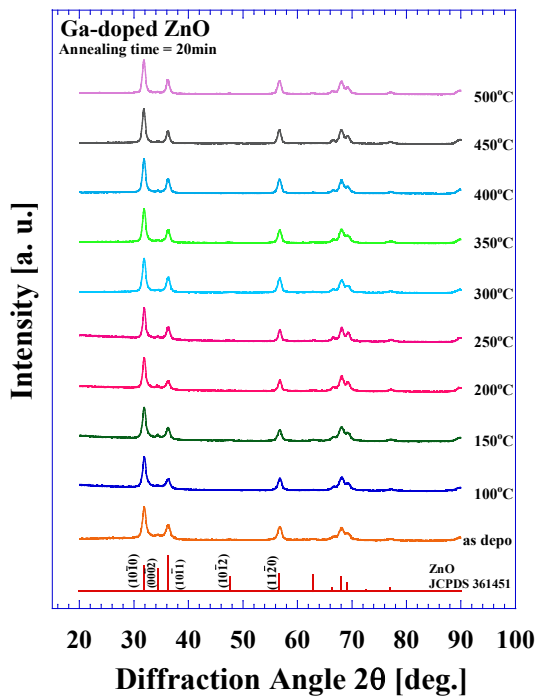


Fig. 2 アニール温度変化 XRD スペクトル

3.2 SEM、AFM

アニール処理を行った Ga-doped ZnO 薄膜の表面形態及び断面構造を確認するために、SEM による観察を行った。Fig. 3 に各アニール温度における Ga-doped ZnO 薄膜の SEM 表面画像を示す。画像中のスケールはすべて 600 nm である。アニール処理前及び各アニール温度における Ga-doped ZnO 薄膜の表面を観察すると、すべてのサンプルにおいて針状結晶を確認することができる。基板に対し水平方向に結晶が成長している傾向から、XRD 回折の結果と一致しており、これは低温で作製したスプレー ZnO 薄膜特有の構造である³³⁾。また、アニール処理前後の Ga-doped ZnO 膜を比較すると、アニール温度増加による変化はほとんど確認できず、この温度におけるアニールの影響はほとんどないと考えられる。これは、Fig. 4 に示した原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM)

による観察においても同様の結果が得られている。また、アニール処理前後の Ga-doped ZnO 膜において、膜厚にほとんど差がなく、いずれの膜も 1 μm 前後を示した。したがって、この温度範囲でのアニールの影響をほとんど受けない Ga-doped ZnO 薄膜が形成されていると考えられる。また、エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy dispersive X-ray spectrometry: EDX) を用いて元素の定性分析を行った結果、Zn、O および Ga が検出された。

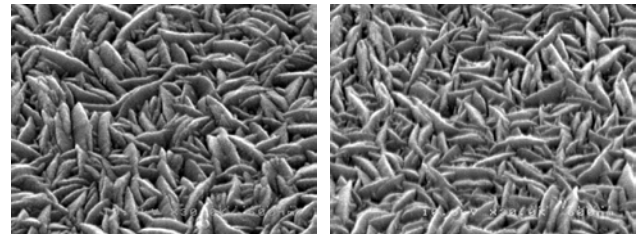


Fig. 3 各アニール温度におけるSEM表面画像

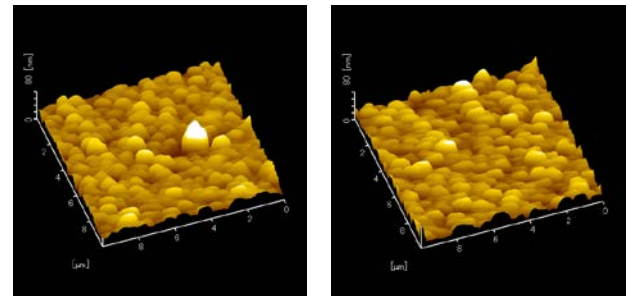


Fig. 4 各アニール温度におけるAFM画像

3.3 透過測定

アニール処理を行った Ga-doped ZnO 薄膜の光学的特性を見るために、分光光度計を用いて透過率測定を行った。Fig. 5 各アニール温度における Ga-doped ZnO 薄膜の室温での透過率スペクトルを示す。アニール処理前及びアニール処理温度が 100~350°C の場合、約 85% の透過率を示し、400°C 以上の場合では透過率が低下している。また、アニール処理温度 300°C 以上の膜では、長波長領域における透過率が減少した。これは自由キャリア吸収と呼ばれ、赤外波長領域におけるプラズマ共鳴で入射光が強く吸収される現象である。また、アニール温度増加にともなって吸収端が高エネルギー側にシフトしており、これはバースタイン・モス (Burstein-Moss: BM) シフトである。BMシフトとは、キャリア濃度が増加することで伝導帯底部がキャリアで占有されてしまうため、非占有状態への遷移には通常よりも大きいエネルギーが必要となり、吸収端のエネルギーが高エネルギー側に移動する現象である。したがって、アニール処理によってキャリア濃度が増加していることが示唆される。

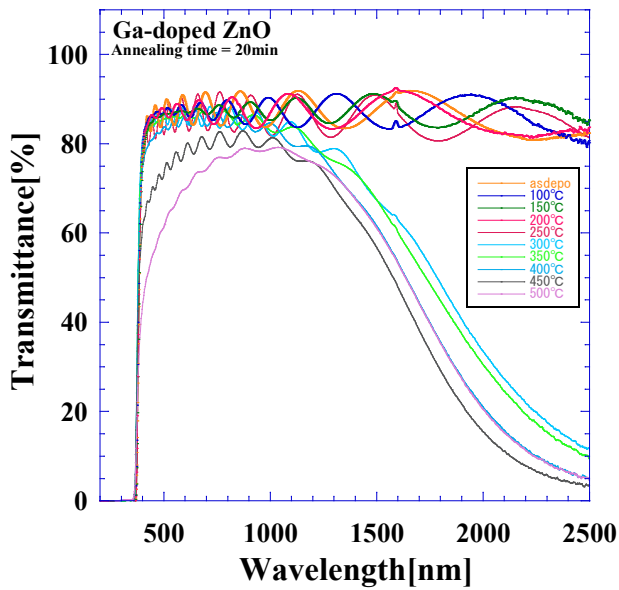


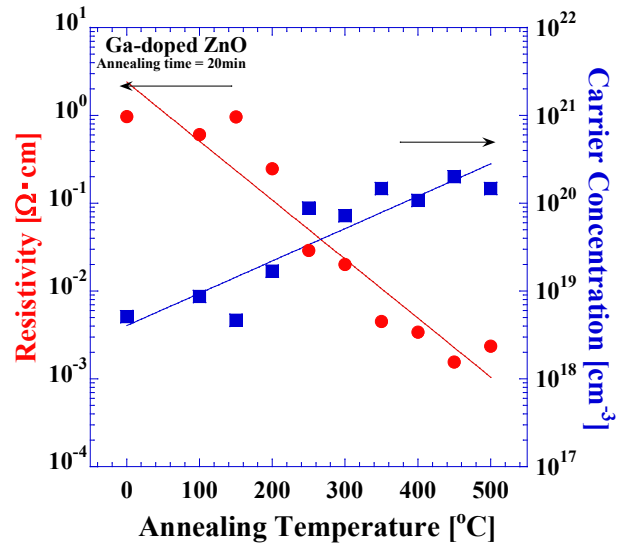
Fig. 5 各アニール温度における透過スペクトル。

3.4 ホール測定

Fig. 6 (a)にアニール温度変化 Ga-doped ZnO 膜の抵抗率及びキャリア濃度を(b)に移動度を示す。アニール温度が増加するにしたがって抵抗率は、450°Cで $1.56 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少し、反対にキャリア濃度は増加する傾向を示し、450°Cで $2.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ まで増加した。移動度は、キャリア濃度と同様にアニール温度が増加するにしたがって増加する傾向を示し、450°Cで $20.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで増加した。同様に水素アニールを行った Stuenkelin らは、アニール温度増加にともなって移動度とキャリア濃度が増加し、抵抗率は減少したと報告しており、本研究と一致している²⁷⁾。

アニールによる電気特性変化の関係性を考えるために、移動度とキャリア濃度との関係を比較した。Fig. 7にホール測定から求めた移動度のキャリア依存を示す。キャリア濃度の増加にともない、移動度は $2/3$ の傾きで増加をしている。Minami ら²⁶⁾の報告では、ドナー性不純物を添加した ZnO 薄膜のキャリア濃度に対する移動度の変化が $2/3$ の傾きで減少しており、キャリア濃度が $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超えて高くなるにしたがって散乱機構がイオン化不純物散乱に変化するため、これは本研究の結果と一致していない。また、ZnO 結晶中のキャリア源としては、酸素空孔 (V_O) 及び格子間亜鉛 (Zn_i)、ドナー性不純物の濃度もしくはアクセプタの減少などが挙げられるが、本研究ではドナー性不純物 TEG を 2 at%一定で添加した原料を用いており、薄膜作製時の Ga 濃度変化の影響はないと考えられる。

移動度はキャリアが結晶内で散乱されることによって決まるが、X 線回折より算出した粒径が若干大きくなっている点と Fig. 6における傾きから、水素アニールによる移動度の増加は粒界散乱によるものと推測される³⁴⁾。



(a) 抵抗率及びキャリア濃度

(b) 移動度

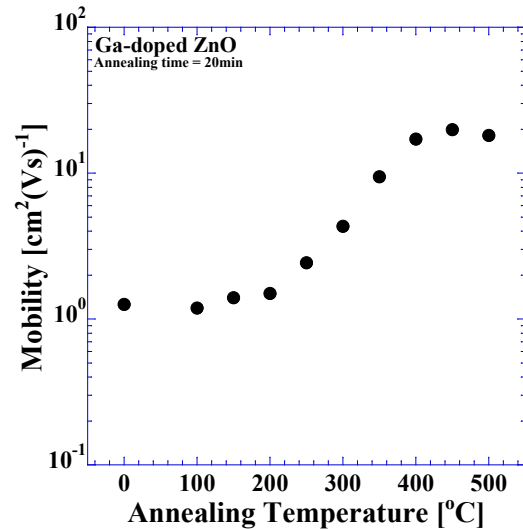


Fig. 6 各アニール温度における電気特性

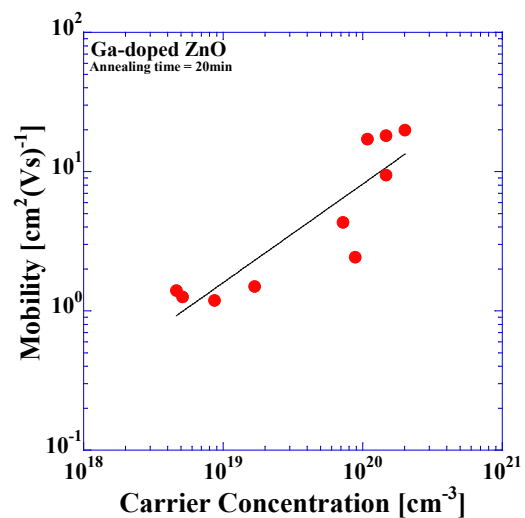


Fig. 7 Ga-doped ZnO薄膜における移動度のキャリア依存

3.5 XPS測定

前章までで、アニール処理によるXRD及びSEM観察における変化はほとんどみられず、ホール測定において抵抗が減少する傾向が見られ、キャリア濃度及び移動度が増加する傾向を示すことが確認された。そこでXPSによる評価を行い、キャリア濃度増加の原因を検討した。Fig. 8 にアニール処理前及びホール測定において最も物性値の変動が大きかった450°CアニールGa-doped ZnO膜をXPSにて元素組成比を測定した結果を示す。水素アニール処理前後で比較を行うと、Znの含有率が増加し、Oの含有率が減少する傾向を示した。

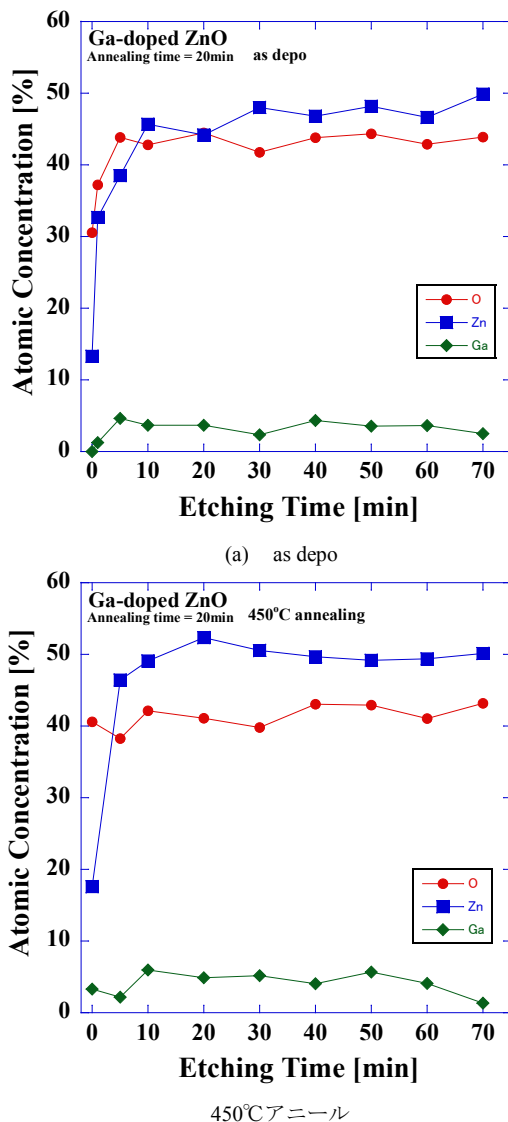


Fig. 8 XPSによるGa-doped ZnO薄膜の組成分析

これらの測定結果より、Znに対するOの含有率を比較すると、アニール処理前ではO/Zn比が0.98だったのに対し、450°Cでアニール処理をした後は0.87まで減少しており、水素アニールによってOが減少していると推測される。また、水素アニールとは異なる酸素雰囲気下で同様のアニール処理を行ったGa-doped ZnO薄膜の電

気特性をFig. 9に示す。酸素アニールの場合、アニール温度が増加することで抵抗率及びキャリア濃度が減少する傾向を示した。これは、本研究における水素アニールによる電気特性の変化と逆の傾向である。したがって、水素アニールによるキャリア濃度増加は V_O が形成され、増加したことが要因と考えられる。これはラマン測定からも同様の結果が得られており、水素アニールによってキャリア濃度が増加したのは、Ga-doped ZnO膜中の V_O が増加し、ドナーとして働くことが支配的であると推測した。

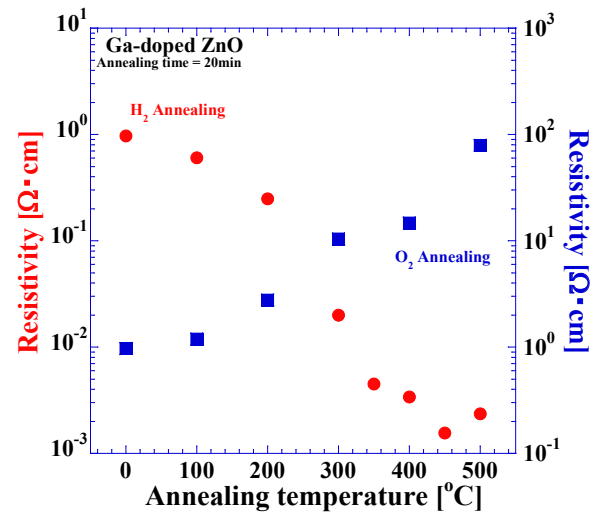


Fig. 9 酸素アニールおよび水素アニールによる抵抗率

4. 結論

ジエチル亜鉛を原料とした溶液を用いてスプレー熱分解法によりGa-doped ZnO薄膜を作製した。作製温度は150°Cでガラス基板上に作製し、作製後に水素雰囲気下で時間を20分、温度を100°Cから500°Cでアニールを行った。作製したGa-doped ZnO薄膜およびアニール処理を行ったGa-doped ZnO薄膜をX線回折、SEM、透過率測定、ホール測定、XPS測定で評価した。X線回折より、アニール処理前後のいずれのGa-doped ZnO薄膜においても、不純物添加による異相もなく、六方晶系ウルツ鉱型の多結晶ZnOが形成されており、 a 軸配向を示した。またアニール温度増加にともない、粒径に関してはわずかに増加したものの、格子定数においてはほとんど変化がみられず、この温度範囲における結晶性の変化はないと推測される。SEMによる構造観察から、いずれの薄膜においても一様な針状結晶が確認され、基板に対して水平方向に結晶成長していることから、XRD回折の結果と一致した。

アニール温度300°C以上の薄膜においてBMシフトによる長波長側の透過率の減少が確認された。これは、ア

ニールによるキャリア濃度の増加を示唆している。ホール測定の結果から、アニール温度増加にともなってキャリア濃度および移動度が増加し、抵抗率が減少する傾向を示した。また、450°Cでアニールを行った結果、シート抵抗が $15.0 \Omega/\text{sq}$ 、キャリア濃度が $2.00 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度が $20.0 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ であった。アニールによる移動度の増加は、キャリア濃度との関係から粒界散乱によるものと思われる。また、XPSの結果より、水素雰囲気アニールによって O/Zn 比が減少する結果が得られ、アニールによる抵抗率の減少は V_{O} の増加が考えられ、酸素空孔がドナーとして寄与することが支配的であると考えられる。

謝辞

本研究におきまして原料を提供して頂きました、東ソー・ファインケム株式会社に心から感謝致します。

参考文献

- 1) 南内嗣, 透明導電膜の新展開Ⅲ, シーエムシー出版: 2008.
- 2) M. Kambe, N. Taneda, A. Takahashi, T. Oyama: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **60**, 7, 2010.
- 3) K. Kushiya, T. Nii, I. Sugiyama, Y. Sato, Y. Inamori, H. Takeshita: Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 4383, 1996.
- 4) K. Kushiya: Thin Solid Films, **387**, 257, 2001.
- 5) Metal Price.com, <http://www.metalprices.com/>
- 6) 厚生労働省: インジウム・スズ酸化物等取扱い作業における当面のばく露防止対策について, 基安化発, 第 0713001 号, 2004.
- 7) M. A. Ponce, M. A. Ramírez, R. Parra, C. Malagú, M. S. Castro, P. R. Bueno, J. A. Varela: J. Appl. Phys., **108**, 074505, 2010.
- 8) T. P. Chen, K. H. Lee, S. P. Chang, S. J. Chang, and P. C. Chang: Appl. Phys. Lett., **103**, 022101, 2013.
- 9) T. J. Hsueh, S. J. Chang, C. L. Hsu, Y. R. Lin, and I. C. Chen: Appl. Phys. Lett., **91**, 053111, 2007.
- 10) 谷口彰敏: 最新透明導電膜大全集, 情報機構, 2007
- 11) T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L166, 1999.
- 12) K. K. Kim, S. Niki, J. Y. Oh, J. O. Song, T. Y. Seong, S. J. Park, S. Fujita and S. W. Kim: J. Appl. Phys., **97**, 066103, 2005.
- 13) J. G. Lu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, L. Wang, J. Yuan, B. H. Zhao and Q. L. Liang: J. Appl. Phys., **100**, 073714, 2006.
- 14) J. Yoo, J. Lee, S. Kim, K. Yoon, I. Jun Park, S. K. Dhungel, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, J. Yi: Thin Solid Films, **480**, 213, 2005.
- 15) T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi, T. Ohgaki: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 3682, 1999.
- 16) J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon: Appl. Surf. Sci., **183**, 18, 2001.
- 17) K. Sakurai, D. Iwata, S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2602, 1999.
- 18) D. Bao, H. Gu, A. Kuang: Thin Solid Films, **312**, 37, 1998.
- 19) H. Nisihinaka, T. Kawaharamura, S. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., **46**, 6811, 2007.
- 20) K. Yoshino, S. Oyama, M. Oshima, T. Ikari, M. Yoneta: Jpn. J. Appl. Phys., **47**, 8170, 2008.
- 21) K. Yoshino, Y. Takemoto, M. Oshima, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, K. Tokudome, Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 040207.
- 22) K. Yoshino, M. Shinmiya, N. Kamiya, J. Kosaka, M. Oshima, Y. Takemoto, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, K. Tokudome: Jpn. J. Appl. Phys., **50**, 108001, 2011.
- 23) J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan: Appl. Phys. Lett., **39**, 640, 1981.
- 24) B. C. Mohanty, Y. H. Jo, D. H. Yeon, I. J. Choi, Y. S. Cho: Appl. Phys. Lett., **95**, 062103, 2009.
- 25) O. Nakagawara, Y. Kishimoto, H. Seto, Y. Koshido, Y. Yoshino, T. Makino: Appl. Phys. Lett., **89**, 091904, 2006.
- 26) T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **24**, L781, 1985.
- 27) S. A. Stuenkel, N. Golego, M. Cocivera: J. Appl. Phys., **87**, 2413, 2000.
- 28) S. Mridha, D. Basak, J. Phys. D: Appl. Phys., **40**, 6902, 2007.
- 29) 日本学術振興会: 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会, 透明導電膜の技術, オーム社, 2007
- 30) B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, D.-S. Kim, W. Lee and J.-M. Myoung: J. Crystal Growth, **281**, 475, 2005.
- 31) JCPDS: 361451.
- 32) A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto: Thin Solid Films. **517**, 1037, 2008.
- 33) Y. Takemoto, M. Oshima, K. Yoshino, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, K. Tokudome: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 088001, (2011).
- 34) 南内嗣: 応用物理, **61**, 1255-1258, 1992.