Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared at Room Temperature by PLD Method

Hideaki Agura Student Member, Yasunori Takase Student Member, Kenji Uehara Student Member, Atsuhiko Nakamura Student Member, Yoshinori Higashimura Student Member, Takanori Aoki Member, Akio Suzuki Member, Tatsuhiko Matsushita Member (Department of Electronics, Information and Communication Engineering, Osaka Sangyo University)
Masahiro Okuda Member (Okuda Technical Office)
Hirokazu Okinaka Non-member (Hitachi High-Technologies Corporation)

Keywords : Pulsed Laser Deposition Method, Transparent Conducting Oxide Films, Zinc Oxide, Crystal structure

Today, transparent conducting oxide (TCO) films have become indispensable to electrodes in optoelectronic devices such as liquid crystal displays, plasma displays and organic electroluminescent display panels. Though almost all TCO films now being put to practical use are made of indium tin oxide (ITO), a compound is likely to become unavailable due to the growing depletion of its component metal indium, one of the rare metal elements, produced as by-products of zinc. Therefore, a great deal of interest has turned to TCO films based on a zinc oxide system because of its advantage such as non-toxicity and cheapness derived from being of abundance. Lately, a pulsed laser deposition (PLD) method has been widely adopted as a means of preparing high-quality thin film devices including TCO films. It is expected that one will obtain transparent conducting ZnO thin films with good crystallinity. So, we tried to fabricate Al_2O_3 -doped ZnO (AZO) and Ga_2O_3 -doped ZnO (GZO) films at room temperature on the glass substrate using the SHG ($\lambda = 532 \text{ nm}$), THG ($\lambda = 355 \text{ nm}$) and FHG ($\lambda = 266 \text{ nm}$) of Nd:YAG laser. As a results, it was found that with more shorter wavelength, more excellent films were obtained, including good electrical properties and crystallinity.

Figure 1 shows film thickness dependence of electrical properties for GZO films deposited using ArF excimer laser (resistivity ρ , carrier concentration n and mobility μ): we succeeded to fabricate the 416 nm-thick GZO film with the lowest resistivity of $2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Moreover, we studied whether the film properties were subject to influences of the position of the plume (in the central axis or at the periphery) generated between the substrate and the target.

Figure 2 shows high-resolution FE-TEM images of AZO films fabricated with ArF excimer laser: (a) crystal-lattice image of the center of the AZO films, grown in the periphery of the plume, (b)

Fig. 1. Film thickness dependence of electrical properties for GZO films deposited using ArF excimer laser

crystal-lattice image of the center of the AZO films, grown in the center of the plume, (c) crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the periphery of the plume, (d) crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the center of the plume, (e) electron diffraction pattern of the case (c), and (f) electron diffraction pattern of the case (d), and (g) illustration of the position of (a)~(f). It was recognized that from the result of the case (c), disagreement of the alignment of lattice slightly appeared for the interface between the substrate and the AZO films, grown in the periphery of the plume, and that from the result of the case (d), the crystal-lattice was regularly aligned in the AZO films, grown in the center of the plume, respectively. It was considered that the difference seen in the case (c) and (d) was caused by the difference of magnitude of the plasma density generated in the plume.

Fig. 2. High-resolution FE-TEM images of the AZO films fabricated with ArF excimer laser: (a)(b) crystal-lattice image in the center of the AZO films, (c) crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the periphery of the plume, (d) crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the center of the plume, (e)(f) electron diffraction pattern and (g) illustration of the position of (a)~(f)

パルスレーザ堆積法により低温基板に作製した 酸化亜鉛系透明導電膜

学生員 安倉 秀明* 学生員 高瀬 康則* 学生員 上原 賢二*
 学生員 中村 篤宏* 学生員 東村 佳則* 正 員 青木 孝憲*
 正 員 鈴木 晶雄* 正 員 松下 辰彦* 正 員 奥田 昌宏***
 非会員 沖中 広和***

Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared at Room Temperature by PLD Method

Hideaki Agura*, Student Member, Yasunori Takase*, Student Member, Kenji Uehara*, Student Member,
 Atsuhiko Nakamura*, Student Member, Yoshinori Higashimura*, Student Member, Takanori Aoki*, Member,
 Akio Suzuki*, Member, Tatsuhiko Matsushita*, Member, Masahiro Okuda**, Member, Hirokazu Okinaka***, Non-member

Al-doped zinc oxide (AZO) or Ga-doped zinc oxide (GZO) films with c-axis orientation have been deposited on glass substrates by pulsed laser deposition (PLD) using an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm) or Nd:YAG laser ($\lambda = 532, 355, 266$ nm). The film deposition took place at substrate temperatures of room temperature (25 °C) ~ 200 °C. For the GZO film deposited by irradiating a pulsed laser beam of energy density of 1 J/cm² at repetition frequency of 10 Hz, we obtained the 416 nm-thick GZO film with the lowest resistivity of $2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for the case at a substrate temperature of room temperature. An average transmittance of more than 80 % in the visible region was obtained for the GZO films fabricated, providing useful functionality as TCO films in the visible region. Moreover, we studied whether the film properties were subject to influences of the position of the plume (in the central axis or at the periphery) generated between the substrate and the target.

キーワード：PLD 法，透明導電膜，酸化亜鉛，結晶構造

Keywords : Pulsed Laser Deposition Method, Transparent Conducting Oxide Films, Zinc Oxide, Crystal structure

1. まえがき

近年，ディスプレイデバイスの分野では，液晶ディスプレイ(LCD)及びプラズマディスプレイ(PDP)，最近，特に研究が盛んに行われている有機 EL ディスプレイなどフラットタイプのディスプレイがブラウン管に替わるディスプレイとして急速に普及し始めている。これらフラットタイプのディスプレイには共通して酸化物透明導電膜(TCO : Transparent Conducting Oxide)が透明電極として用いられて

いる。また，TCO 膜は太陽電池用透明電極⁽¹⁾としても必要不可欠な存在である。現在，広く用いられている透明導電膜のほとんどはインジウム・スズ酸化物 (ITO : Indium Tin Oxide) 系透明導電膜^{(2)~(5)}であるが，インジウムが希少金属であることから安定供給に懸念がある。そこで最近，資源が豊富で人体にも無害な酸化亜鉛(ZnO)^{(6)~(17)}を用いた透明導電膜^{(14)~(21)}が注目されている。近年，高品質な薄膜デバイスを作製する手法としてパルスレーザ堆積 (PLD : Pulsed Laser Deposition) 法^{(22)~(34)}が注目され，高温超伝導体の作製や透明酸化物半導体デバイス(TOS : Transparent Oxide Semiconductor)の作製に関する研究も多く報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。しかしながら，PLD 法により透明導電膜を実用化する際，成膜レートが低く，大面積化が困難であるという問題点を抱えており，種々の解決方法が模索されている⁽⁴⁾。今回，著者らはレーザ光源に ArF エキシマレーザおよび Nd:YAG レーザを用いた PLD 法で，ZnO 系透明導電膜として高品質な薄膜が得られる AZO (Al₂O₃ を添加した ZnO) お

* 大阪産業大学 工学部 電子情報通信工学科
 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1
 Department of Electronics, Information and Communication
 Engineering, Osaka Sangyo University

** 奥田技術事務所
 〒591-8032 大阪府堺市百舌鳥梅町 1-2-27
 Okuda Technical Office

*** 株式会社 日立ハイテクノロジーズ
 〒105-8717 東京都港区西新橋 1 丁目 24 番 14 号
 Hitachi High-Technologies Corporation
 1-24-14 Nishi Shimbashi, Minato-ku, Tokyo 105-8717

よび GZO (Ga_2O_3 を添加した ZnO) 透明導電膜を作製した。通常、透明導電膜を成膜する際には 200 °C 以上の高温にて熱処理を施さなければならないため、耐熱性に優れたガラスを用いることで高品質な薄膜を作製しているが^{(17)~(21)}、今回の実験では基板温度 200 °C 以下の低温成膜にて成膜時間の短縮化、有機基板を用いることによる軽量化を目指すべく⁽³⁴⁾、主として基板温度を室温として成膜を行った。基板温度を室温とすることで、従来の成膜にかかる昇温・降温のプロセスが省けることから約半分の成膜時間とすることができる。また、過去に Nd:YAG レーザの第 2 高調波 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) を用い、テクスチャ構造を有する GZO 透明導電膜についての報告を行った⁽¹⁾ことから、この結果を踏まえ、太陽電池用の透明電極としての利用を目指すべくレーザ光源波長依存性について分析を行った。さらにレーザを照射した際に発生するプラズマブームの挙動を調べるため場所依存性について分析を行った。これらの分析には高分解能 FE-TEM を用い結晶構造の分析を詳細に行った。

2. 実験装置および方法

成膜は表 1 の条件で行った。酸化亜鉛系透明導電膜はコーニング #7059 ガラス基板 (26 mm×38 mm×1.1 mm 厚) 上に 1 cm² 四方の大きさとなるように成膜し、基板温度は室温 (25 °C) ~ 200 °C、成膜レートは約 5 nm/min. とした。酸化亜鉛系材料は PLD 法で基板温度を室温にて成膜を行うと Zn リッチな膜となり、透過率が減少することから室温成膜の実験ではチャンバー内の酸素雰囲気圧をマス・フロー・コントローラを用いて酸素を導入しない真空排気状態 (10⁻⁴ Pa 台) から 1.6 Pa まで成膜条件を変化させ、最も低い抵抗率の膜が得られた 0.5 Pa の場合を最適条件とした。基板温度の違いにより、酸素雰囲気圧の最適値も異なることからこれらの実験の際にも同様に酸素雰囲気圧を変化させて最適条件を求めたのち、実験を行った。

実験に用いたレーザは波長 193 nm の ArF エキシマレーザおよび波長 532, 355, 266 nm の Nd:YAG レーザである。ターゲットには AZO (Al_2O_3 : 1.5 wt. %) または GZO (Ga_2O_3 : 3 wt. %) の純度 99.99 %, 50 mm ϕ × 5 mm 厚の焼結体を用いた。また、レーザビームが 1 点に集中してターゲットが損傷しないようにパソコンとパルスモータでプログラマブル制御し、往復回転運動させて成膜した。その他の成膜条件は表 1 に示す通りである。

図 1 に成膜に用いたチャンバーの概略図を示す。成膜された透明導電膜は以下の装置を用いて評価を行った。電気的特性は van der Pauw の 4 探針法によるホール効果測定 (BIO-RAD, HL5500PC)、光学的特性は分光光度計 (Hitachi, U-3500)、表面・断面観察は高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (Hitachi, S-4700, 以下 FE-SEM)、および原子間力顕微鏡 (Topometrix, TMX-2000, 以下 AFM)、結晶構造解析は θ -2 θ スキャン法による X 線回折装置 (Shimadzu, XRD-6100, 以下 XRD) およびマイクロサンプリグユニット付集束イオンビーム加工観察装置 (Hitachi, FB-2000A)

Table 1. Preparation Conditions

Laser	ArF Excimer Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) Nd:YAG Laser ($\lambda = 532, 355, 266 \text{ nm}$)
Laser Energy	50 ~ 100 mJ
Laser Energy Density	1 ~ 2 J/cm ²
Repetition Frequency	10 Hz
Target to Substrate Distance	40 mm
Target	AZO (Al_2O_3 : 1.5 wt. %) or GZO (Ga_2O_3 : 3 wt. %) Corning #7059
Substrate	
Substrate Temperature	Room Temperature (25 °C) ~ 200 °C
Base Pressure	~ 10 ⁻⁴ Pa
Gas Pressure	0 ~ 1.6 Pa (in O ₂)

Fig. 1. Illustration of pulsed laser deposition system for AZO films using ArF excimer laser or Nd:YAG laser

を用いて加工の後、高分解能電界放出型透過電子顕微鏡 (Hitachi, HF-2000, 以下 FE-TEM) を用いてそれぞれ評価を行った。

3. 実験結果及び考察

〈3・1〉 AZO 透明導電膜のレーザ光源波長依存性 本実験では、ArF エキシマレーザで不可欠の面倒なガス交換作業が不要でメンテナンス性およびランニングコストに優れた Nd:YAG レーザを用い、第 2・3・4 高調波 ($\lambda = 532, 355, 266 \text{ nm}$, 以下 SHG, THG, FHG) にて基板温度を 200 °C とし AZO 透明導電膜を作製した。図 2 にこれらを用いて作製した薄膜を FE-SEM にて膜表面・断面を観察した結果を示す。同図(a)の SHG および(b)の THG で成膜を行った場合、膜表面にはドロップレットの痕跡が確認できた。(c)の FHG で成膜を行った場合はドロップレットの痕跡は確認されなかった。また、波長が短くなるにつれて膜が密に詰まった構造となっていることがわかった。以上の結果より、波長を変化させて成膜を行うことでアブレーション過程が異なり膜構造が大きく異なった AZO 透明導電膜が成膜されることがわかった。

次に、AZO 透明導電膜を作製する際のレーザ光源波長の違いによる特性変化の要因を FE-TEM にて分析を行った。

Fig. 2. FE-SEM images for the surface of AZO films deposited with Nd:YAG laser : (a)SHG, (b)THG and (c)FHG

Fig. 3. Electron diffraction pattern of the AZO films deposited with Nd:YAG laser : (a)SHG, (b)THG and (c)FHG

Fig. 4. High-resolution FE-TEM images of the AZO films fabricated with Nd:YAG laser : (a)(b)(c)crystal-lattice image in the surface of the AZO films, (d)(e)(f)crystal-lattice image in the center of the AZO films and (g)(h)(i) crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films

図 3 に Nd:YAG レーザの SHG, THG, FHG で成膜を行った場合の電子線回折パターンを示す。いずれの膜も明瞭な回折点は観測されず、結晶性が良くない膜構造となっていることがわかった。

次に図 4 に Nd:YAG レーザで成膜を行った場合の結晶格子像を示す。図(g)(h)(i)より、いずれの波長で成膜を行った

場合もガラス基板と AZO 透明導電膜の界面部分では格子の大きな乱れは確認できなかったが、図(d)(e)の SHG, THG で成膜を行った場合は膜中央層付近で格子欠陥が多数存在した。これは、波長が短い紫外光の場合は分子の化学結合を切断するための十分なエネルギーを有し⁽³⁵⁾、エピタキシャル成長のような密に詰まった膜構造を形成するのに対し、

波長が長い場合はこれらのエネルギーに達しないため、溶融現象が支配的なアブレーション状態となったため成長するにつれて格子の歪みが増大したためではないかと考えられる。また、FHG で成膜した場合は膜中央層付近(f)で格子欠陥が少なく、結晶性の良い膜となっていることが確認できた。

〈3・2〉 FHG で作製した AZO 透明導電膜の基板温度依存性 3.1 の実験にて、FHG で成膜を行うことで良好な透明導電膜を作製可能であることがわかったため、次に基板温度の依存性について調べた。同時に、チャンパー内の酸素雰囲気圧を 0.5 ～ 1.6 Pa と変化させ、1.5 Pa の時に最も抵抗率が減少したことから、最適値を 1.5 Pa とした。

図 5 にこれらの膜を XRD により分析した結果を示す。この結果より、基板温度を下げるにつれて ZnO(0002)面の回折ピークは小さくなっているが、基板温度が室温の場合でも僅かではあるが膜が結晶化していることが確認できた。

次に図 6 に FHG にて基板温度を変化させて成膜した膜の表面・断面像を FE-SEM および AFM により観察した結果を示す。同図(a)の基板温度を 200 °C として成膜を行った場合は膜表面が密に詰まった構造となっていることが FE-SEM 像および AFM 像から確認できる。これは、基板温度を下げるにつれて粒子一つ一つの粒径が大きくなったため (AFM により測定した表面平均粗さ R_a の値が大きいため) と考えられる。また、表面平均粗さ R_a の値も基板温度を下げるにより大きくなることがわかった。

〈3・3〉 AZO・GZO 透明導電膜の室温成膜 3.1 および 3.2 の実験にて、レーザ光源の波長が短波長になるにつれて結晶構造が顕著に改善されることがわかったため、Nd:YAG レーザよりもさらに短波長の光を発振できる波長 193 nm の ArF エキシマレーザを用い、膜厚を変化させて室温成膜したときの透明導電膜の電気的特性 (抵抗率 ρ , ホール移動度 μ , キャリア密度 n) を図 7 に示す。同図(a)のターゲットに AZO を用いて成膜を行った場合、膜厚が 407 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ホール移動度 $\mu = 19.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n = 9.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を得た。また、同図(b)のターゲットに GZO を用いて成膜を行った場合、膜厚が 416 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ホール移動度 $\mu = 15.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n = 1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を得た。通常、透明導電膜は熱処理を施すこと

Fig. 5. Substrate temperature dependence of XRD spectra for AZO films fabricated using FHG of Nd:YAG laser

ール移動度 μ , キャリア密度 n) を図 7 に示す。同図(a)のターゲットに AZO を用いて成膜を行った場合、膜厚が 407 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ホール移動度 $\mu = 19.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n = 9.95 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) を得た。また、同図(b)のターゲットに GZO を用いて成膜を行った場合、膜厚が 416 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (ホール移動度 $\mu = 15.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, キャリア密度 $n = 1.36 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) を得た。通常、透明導電膜は熱処理を施すこと

Fig. 6. FE-SEM and AFM images for the AZO films grown at different substrate temperature : (a) 200 °C, (b) 100 °C and (c) 25 °C

Fig. 7. Film thickness dependence of electrical properties for (a) AZO and (b) GZO films deposited using ArF excimer laser

Fig. 8. Optical transmittance spectra for AZO and GZO films fabricated using ArF excimer laser

で低抵抗化を実現している^{(17)~(21)}が、基板温度を室温として成膜を行った場合でも膜中の酸素量を制御することでそれらの透明導電膜の抵抗率に近い低抵抗な膜を得ることがわかった。

次に図 8 に最小抵抗率が得られた AZO および GZO 薄膜を分光光度計にて透過率スペクトル測定した結果を示す。この図より、いずれの膜も可視光領域 ($\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$) における平均透過率は 80 % 以上を有し、透明導電膜として十分機能する値であった。また、これらのスペクトルの長波長側は透過率の減少が確認できるが、これはプラズマ共鳴現象による赤外域の反射による透過率の減少で、これらのことからキャリア密度が大きな膜が得られていることがわかる。特に、GZO 透明導電膜のキャリア密度の値が AZO より大きいことからプラズマ共鳴現象による透過率の減少が顕著に現れている。

次に図 9 に最小抵抗率が得られた AZO および GZO 薄膜の XRD パターンの測定結果を示す。この図より、ZnO(0002) 面の回折ピークが確認できる。これは、c 軸配向すなわち基板に対して垂直に結晶が成長していることを示唆している。両者を比較すると膜厚はほぼ同じであるが、ZnO(0002) 面の回折強度は僅かではあるが GZO 透明導電膜が大きな値となった。また、ZnO(0002) 面の半値幅(FWHM)を求めたところ、AZO は 0.351° 、GZO は 0.381° となった。基板を加熱して成膜を行った場合でも 0.3° 程度⁽²⁶⁾であることから、これらの値は室温成膜としては良好な値であった。

次にこれらの膜を FE-SEM および AFM にて膜表面・断面を観察した結果を図 10 に示す。同図(a)および(b)を比較すると、膜断面の柱状結晶が GZO でより明確に確認できる。また、膜表面は GZO がより密に詰まった構造となっていることが確認できた。これらを AFM により $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域にて表面平均粗さ R_a の値を求めたところ、AZO の場合 $R_a = 5.92 \text{ nm}$ であったのに対し、GZO の場合 $R_a = 3.32 \text{ nm}$ であった。次世代のフラットタイプディスプレイとして有望視されている有機 EL ディスプレイに使用する場合、膜の平坦性が特に重要視されるため、GZO 透明導電膜が適していることがこの結果よりわかった。

〈3・4〉 AZO 透明導電膜のプラズマプルームの場所依存

Fig. 9. XRD spectra for AZO and GZO films grown using ArF excimer laser

Fig. 10. FE-SEM and AFM images for (a) AZO and (b) GZO films prepared using ArF excimer laser

性 次に、成膜する際に発生するプラズマプルームの挙動を調べるべく、低抵抗な膜が得られた ArF エキシマレーザを用い透明導電膜の外周部分および膜中央部分の結晶構造を FE-TEM により分析した結果を図 11 に示す。同図(a)および(b)はいずれも膜の中央層部分であるが、この部分では大きな結晶の乱れは確認できなかった。しかしながら同図(c)および(d)の基板との界面部分では、膜の外周部分すなわちプルームの外周部分では格子の乱れが確認できた。これは、プルームの中心付近でプラズマ密度が高く、飛翔粒子が活性化されていることにより基板に到達したときの再結晶化が促進され、格子の乱れが少なくなったものと考えられる。同様に図(e)および(f)の電子線回折パターンを見ると、膜中央部分で明確な回折点が現れていることから、結晶性が良いことがわかった。

4. まとめ

ArF エキシマレーザおよび Nd:YAG レーザを用いた PLD 法で AZO および GZO 透明導電膜を作製し、以下の結果を得た。

(1) Nd:YAG レーザを用い、レーザ光源の波長を変化させて成膜することでアブレーション過程が異なり、膜構造

Fig. 11. High-resolution FE-TEM images of the AZO films fabricated with ArF excimer laser : (a)(b)crystal-lattice image in the center of the AZO films, (c)crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the periphery of the plume, (d)crystal-lattice image at the interface between the substrate and the AZO films, grown in the center of the plume, (e)(f)electron diffraction pattern and (g) illustration of the position of (a)~(f)

が大きく異なった AZO 透明導電膜となることがわかった。

(2) Nd:YAG レーザを用い、基板温度を変化させて AZO 透明導電膜を作製することで基板温度を室温とした場合でも良好な電気的特性を有する透明導電膜が作製可能であることがわかった。

(3) ArF エキシマレーザを用い、AZO および GZO 透明導電膜を膜厚を変化させ基板温度室温として成膜することで、AZO の場合、膜厚が 407 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 3.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 、GZO の場合、膜厚が 416 nm の時、最小抵抗率 $\rho = 2.89 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の基板温度を室温として成膜を行った場合でも他の成膜方法に匹敵する低抵抗な値を得ることができた。

(4) ArF エキシマレーザを用い、成膜する際に発生するプラズマプルームの挙動を調べた結果、プルームの中心付近すなわちプラズマ密度が高い部分で成膜を行うことで、基板と透明導電膜の界面部分で格子の乱れが極めて少ない膜を作製可能であることがわかった。

(平成 18 年 2 月 28 日受付, 平成 18 年 6 月 14 日再受付)

文 献

- (1) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, and M. Okuda : "Micro-Textured Milky ZnO:Ga Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition Using Second-Harmonic-Generation of Nd:YAG Laser", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, No.1, L71-L73 (1999-1)

- (2) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, and M. Okuda : "Pulsed Laser Deposition of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films in Magnetic Field Perpendicular to plume", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, No.4, L401-L403 (2001-4)
- (3) H. Izumi, F. O. Adurodija, T. Kaneyoshi, T. Ishihara, H. Yoshioka, and M. Motoyama : "Electrical and structural properties of indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol.91, Issue 3, pp.1213~1218 (2002-3)
- (4) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, and M. Okuda : "Highly conducting transparent indium tin oxide films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol.411, Issue 1, pp.23-27 (2002-5)
- (5) M. A. Morales-Paliza, R. F. Haglund, Jr., and L. C. Feldman : "Mechanisms of oxygen incorporation in indium-tin-oxide films deposited by laser ablation at room temperature", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, Issue 20, pp.3757-3759 (2002-5)
- (6) E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. Von Wenckstern, A. Rahm, H. C. Semmelhack, K. H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann : "High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.82, Issue 22, p.3901 (2003-6)
- (7) M. Jayachandran, K. Sankaranarayanan, P. Misra, L. M. Kukreja, and C. Sanjeeviraja : "Epi-n-IZO thin films/ (1 0 0) Si, GaAs and InP by L-MBE - a novel feasibility study for SIS type solar cells", *Solar Energy*, Vol.77, Issue 2, p.193-201 (2004-8)
- (8) A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki : "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light emitting diode based on ZnO", *Nature Materials*, Vol.4, No.1, pp.42-46 (2005-1)
- (9) M. Lorenz, E. M. Kaidashev, A. Rahm, Th. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth, and M. Grundmann : "Mg_xZn_{1-x}O (0<=x<0.2) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, Issue 14 (2005-4)
- (10) F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, and B. C. Shin : "Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, Issue 22 (2005-5)
- (11) L. A. Bendersky, I. Takeuchi, K. S. Chang, W. Yang, S. Hullavarad, and R. D. Vispute : "Microstructural study of epitaxial Zn_{1-x}Mg_xO composition spreads", *J. Appl. Phys.*, Vol.98, Issue 8 (2005-10)
- (12) M. Rusop, K. Uma, T. Soga, and T. Jimbo : "Post-growth annealing of zinc oxide thin films pulsed laser deposited under enhanced oxygen pressure on quartz and silicon substrates", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol.127, No.2-3, pp.150-153 (2006-2)
- (13) Z. Songqing, Z. Yueliang, Z. Kun, L. Zhen, H. Peng, W. Shufang, X. Wenfeng, C. Zhenghao, L. Huibin, C. Bolin, and Y. Guozhen : "Violet luminescence emitted from Ag-nanocluster doped ZnO thin films grown on fused quartz substrates by pulsed laser deposition", *Physica B*, Vol.373, No.1, pp.154-156 (2006-3)
- (14) T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, and S. Takata : "Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering", *J. Crystal Growth*, Vol.117, Issue 1-4, pp.370-374 (1992-2)
- (15) H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Miyata, and M. Ishii : "Low temperature preparation of transparent conducting ZnO:Al thin films by chemical beam deposition", *Thin Solid Films* Vol.236, Issue 1-2, pp.14-19 (1993-12)
- (16) A. Suzuki, T. Matsushita, T. Fukuda, H. Fujiwara, and M. Okuda : "Preparation of Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared by Laser Ablation Method Using Split Target", *IEEEJ Trans. FM*, Vol.117-A, No.4, pp.405-410 (1997-4) (in Japanese)
鈴木晶雄・松下辰彦・福田智也・藤原秀規・奥田昌宏 : 「スプリットターゲットを用いたレーザアブレーション法による ZnO 系透明導電膜の作製」, *電学論 A*, **117**, 4, pp.405~410 (1997-4)
- (17) M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata : "Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.16, Issue 2, pp.669-673 (1998-3)
- (18) Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, and L. S. Wen : "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films", *J. Appl. Phys.*, Vol.90, Issue 7, pp.3432-3436 (2001-10)
- (19) T. Minami, S. Ida, T. Miyata, and Y. Minamino : "Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation", *Thin Solid Films*, Vol.445, Issue 2, pp.268-273 (2003-12)
- (20) S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto : "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by URT-IP method", *Thin Solid Films*, Vol.445, Issue 2, pp.278-283 (2003-12)
- (21) H. Tanaka, K. Ihara, T. Miyata, H. Sato, and T. Minami : "Low resistivity polycrystalline ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol.22, Issue 4, pp.1757-1762 (2004-7)
- (22) J. N. Zeng, J. K. Low, Z. M. Ren, T. Liew, and Y. F. Lu : "Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* Vol.197/198, pp.362-367 (2002-9)
- (23) E. Holmelund, J. Schou, N. Larsen, and S. Tougaard : "Pure and Sn-doped ZnO films produced by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.197/198, pp.467-471 (2002-9)
- (24) H. Agura, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, H. Okinaka, S. Hoki, and M. Okuda : "Transparent Conducting Al-Zn-O Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition in Magnetic Field Perpendicular to the Plume", *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.46, No.10, pp.752-755 (2003-10) (in Japanese)
安倉秀明・鈴木晶雄・青木孝憲・松下辰彦・沖中広和・甫木茂靖・奥田昌宏 : 「パルスレーザ堆積法でブルームに磁場を印加して作製した Al-Zn-O 系透明導電膜」*真空協会論誌「真空」*, **46**, 10, pp.752-755 (2003-10)
- (25) H. Agura, H. Okinaka, S. Hoki, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita, and M. Okuda : "Low-Resistive and Transparent AZO Films Prepared by PLD in Magnetic Field", *IEEEJ Trans. EIS*, Vol.123, No.11, pp.1916-1920 (2003-11) (in Japanese)
安倉秀明・沖中広和・甫木茂靖・青木孝憲・鈴木晶雄・松下辰彦・奥田昌宏 : 「磁場を印加した PLD 法で作製した低抵抗 AZO 系透明導電膜」, *電学論 C*, **123**, 11, pp.1916-1920 (2003-11)
- (26) H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda : "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol.445, Issue 2, pp.263-267 (2003-12)
- (27) H. Agura, A. Suzuki, T. Aoki, T. Matsushita, and M. Okuda : "Doping Effect Dependence in Transparent Conducting ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition in Magnetic Field Perpendicular to the Plume", *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.47, No.3, pp.179-182 (2004-3) (in Japanese)
安倉秀明・鈴木晶雄・青木孝憲・松下辰彦・奥田昌宏 : 「パルスレーザ堆積法でブルームに磁場を印加して作製した酸化亜鉛系透明導電膜のドーパント依存性」*真空協会論誌「真空」*, **47**, 3, pp.179-182 (2004-3)
- (28) Z. Jun, Z. Shengming, X. Changtai, H. Yin, X. Jun, G. Shulin, and Z. Rong : "Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown on c-plane sapphire and (100)γ-LiAlO₂ by pulse laser deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol.280, No.1-2, pp.185-190 (2005-6)
- (29) K. Manoj, M. R.m., A. Wakahara, M. Ishida, and A. Yoshida : "Pulsed laser deposition of epitaxial Al-doped ZnO film on sapphire with GaN buffer layer", *Thin Solid Films*, Vol.484, No.1-2, pp.174-183 (2005-7)
- (30) L. Ming-Zheng, S. Chun-Tsung, Y. Hong-Chang, and C. Ming-Yau : "High-Quality ZnO Thin Films Grown by Fast Pulsed Laser Deposition without a Buffer Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, Vol.44, No.28-32, pp.L995-L997 (2005-8)
- (31) P. Sang-Moo, T. Ikegami, and K. Ebihara : "Investigation of Transparent Conductive Oxide Al-Doped ZnO Films Produced by Pulsed Laser Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, Vol.44, No.11, pp.8027-8031 (2005-11)
- (32) H. Agura, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita, and M. Okuda : "Transparent Conducting ZnO Films Prepared by PLD in Electric Field", *IEEEJ Trans. EIS*, Vol.125, No.11, pp.1641-1645 (2005-11) (in Japanese)
安倉秀明・青木孝憲・鈴木晶雄・松下辰彦・奥田昌宏 : 「電界を印加した PLD 法で作製した酸化亜鉛系透明導電膜」, *電学論 C*, **125**, 11, pp.1641-1645 (2005-11)
- (33) B. Ullrich and A. Erlacher : "Photosensitive hetero-pairing of p-GaAs/n-Si by pulsed-laser deposition", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol.38, pp.4048-4052 (2005-11)
- (34) T. Maeda, H. Agura, T. Aoki, A. Suzuki, T. Matsushita, and M. Okuda : "Optimization of Transparent Conducting ZnO Films Deposited on PVC Substrate by PLD Method", *IEEEJ Trans. EIS*, Vol.126, No.1, pp.132-133 (2006-1) (in Japanese)

前田 剛・安倉秀明・青木孝憲・鈴木晶雄・松下辰彦・奥田昌宏:「PLD 法により PVC 基板上へ作製した酸化亜鉛系透明導電膜の成膜条件の最適化」, 電学論 C, **126**, 1, pp.132-133 (2006-1)

(35) 電気学会 レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会 編:「レーザアブレーションとその応用」, コロナ社 (1999-11)

安 倉 秀 明

(学生員) 1980 年 12 月 23 日生。2004 年 3 月大阪産業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。現在, 同大学大学院工学研究科生産システム工学専攻博士後期課程在籍。現在に至る。修士(工学)。応用物理学会, 日本真空協会, レーザー学会, 日本表面科学会会員。

高 瀬 康 則

(学生員) 1983 年 3 月 11 日生。2005 年 3 月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程在籍。現在に至る。応用物理学会会員。

上 原 賢 二

(学生員) 1983 年 5 月 11 日生。2006 年 3 月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科電子情報通信工学専攻博士前期課程在籍。現在に至る。応用物理学会会員。

中 村 篤 宏

(学生員) 1983 年 9 月 25 日生。2006 年 3 月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科電子情報通信工学専攻博士前期課程在籍。現在に至る。応用物理学会会員。

東 村 佳 則

(学生員) 1982 年 8 月 18 日生。2006 年 3 月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科電子情報通信工学専攻博士前期課程在籍。現在に至る。応用物理学会会員。

青 木 孝 憲

(正員) 1966 年 3 月 25 日生。1988 年 3 月大阪産業大学工学部電気電子工学科卒業。同年大阪産業大学勤務。相変化, 酸化物光記録の研究に従事。応用物理学会, 日本真空協会, 電子情報通信学会, レーザー学会会員。

鈴 木 晶 雄

(正員) 1951 年 4 月 30 日生。1975 年 3 月大阪産業大学工学部機械工学科卒業。同年大阪産業大学勤務。太陽電池, 光記録膜, 超伝導, 透明導電膜, 環境半導体の研究に従事。2002 年 4 月大阪産業大学電気電子工学科(現電子情報通信工学科)教授。博士(工学)。応用物理学会, 日本真空協会, 日本 MRS, 電子情報通信学会, レーザー学会, 電子顕微鏡学会, 材料学会, 太陽エネルギー学会, 日本表面科学会会員。応用物理学会プログラム委員, 日本材料学会企画事業委員会委員, 半導体エレクトロニクス部門委員会委員, 日本真空協会関西支部幹事。

松 下 辰 彦

(正員) 1941 年 4 月 12 日生。1973 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。1983 年 4 月, 大阪産業大学工学部教授。カルコゲナイド薄膜を用いたソーラーセルおよび光記録膜, Bi 系超伝導, ZnO 系透明導電膜, 環境半導体の研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本物理学会, 米国光学会, 電気化学協会, レーザー学会会員。

奥 田 昌 宏

(正員) 1933 年 2 月 7 日生。1957 年 3 月大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了。工学博士。同年 4 月, 株式会社 島津製作所入社。1982 年 12 月大阪府立大学工学部教授。1996 年 3 月大阪府立大学名誉教授。負性抵抗ダイオード, 電子写真, カルコゲナイド薄膜を用いたソーラーセルおよび光記録膜, 光導波路, 分布帰還型レーザー, 超伝導, ZnO 系透明導電膜の研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本物理学会, レーザー学会会員。

沖 中 広 和

(非会員) 1980 年 9 月 4 日生。2005 年 3 月大阪産業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士前期課程修了。修士(工学)。同年 4 月, 株式会社 日立ハイテクノロジーズ ナノテクノロジー製品事業部 那珂アプリケーションセンタ 半導体計測グループ勤務。現在に至る。