時代の中でのめっき技術の変遷と発展

伊 崎 昌 伸^a

^a 豊橋技術科学大学(〒270-8510 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

Transition and Development of Electroplating Technology

Masanobu IZAKI^a

^a Toyohashi University of Technology(1-1 Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 270-8510)

Keywords : Electroplating, Thermodynamics, Damascene, Cu(In,Ga)Se₂, Oxide

1. はじめに

電気めっきや無電解めっきに代表されるめっき技術、言い換えれば水溶液中での電気化学的成膜技術は、我々の生活や各種産業基盤の中で不可欠な技術となっている。現在、その応用分野は、化学産業、金属・加工産業、電気・電子部品産業、環境・エネルギー産業分野と極めて幅広い。水溶液からの電気化学成膜技術であるため、溶媒である水の水素発生電位と酸素発生電位¹⁾が、成膜できる元素や材料を制限する。標準電極電位は、酸化-還元反応、すなわち電子交換反応に基づくギブスの標準生成エネルギー変化によって決定される物理量であり²⁾、電気化学に関する教科書には錯体などを形成していない金属イオンと金属の対についての値が記載されている³⁾。アルミニウムやマグネシウムなどは工業的に非常に重要な構造材料であるが、標準電極電位(水素基準)がそれぞれ-1.662 V、-2.363 Vと、水の水素発生電位である0 Vよりもはるかに卑なため、水溶液から金属アルミニウムや金属マグネシウムを得ることは極めて困難である。これらの標準電極電位が卑な金属を析出させるために、イオン液体などの非水溶媒の利用が検討されている⁴⁾。

Modern Electroplating, 5th Edition⁵⁾を紐解くと、電気めっき金属として銅(Cu)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、金(Au)、銀(Ag)、鉛(Pb)、スズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)などについての記載があり、無電解めっきによっても幾つかの金属の記述がある。また、Sn-Pb合金やNi-Fe合金をはじめとした合金もめっき技術によって作製されているが、それらについてはBrennerの書⁶⁾を参照願いたい。電気めっきなどの起源については、筆者自身は詳しくないが、internetで検索すると19世紀前半からCu、Auなどの電気めっきが利用されていたとの記述も見受けられ、1920年頃にはCrめっきも行われていた記述がある。

しかし、なぜ硬質Crめっきが必要になってきたのであろうか？1800年台後半から1900年台前半にかけては産業革命の時期であり、生産性向上のために機械工業ならびに各種製

造機器類の性能向上は不可欠となってきた。また、1960年代、街中を走る自動車も増加し、流通と移動は大きな変革を遂げてきた。少し古くなった自動車の外壁や天井などの一部には赤錆が、見受けられた。しかし、現在街中を移動する自動車に赤錆を発見することは少々難しい。産業機器の磨耗や腐食による損失は、GDP換算で無視できる量ではないことが近年指摘されている。そのため、生産性向上、製造機器の長寿命化などに対応するため、耐摩耗性の向上や耐食性の向上などに適用する各種めっき技術が開発されてきた。

さらに、現在の高度情報通信社会に、データを蓄積するためのハードディスクや演算や一時的な記録を担う集積回路は不可欠であり、その記憶容量と演算速度の向上は日進月歩である。1956年に製造されたIBMのハードディスクの記憶容量は0.002 Mbit·inch⁻²であったが、2004年には100 Gbit·inch⁻²に達している。現在、私たちはITBのハードディスクをデスクトップで使用しているが、この記録容量の著しい増加の過程での、めっき技術による記録層開発技術、記録用などのヘッド材料などの開発が大きな役割を果たしている⁷⁾。さらに、1998年IBMはそれまでスパッタリング法により形成されていたSi集積回路のAl配線を、Cuの電気めっき法により行う、いわゆるダマシンCu電気めっき技術⁸⁾を開発し、現在のLSIなどの集積回路の微細配線形成技術を支えることになった。

1990年代からフランスのグループが、電気めっき法を用いたカルコゲナイド化合物であるCuInSe₂(CIS)化合物の形成の研究を開始した。CISは、現在の代表的な化合物太陽電池の光電変換層であり、2004年には8.8%の変換効率を報告⁹⁾し、その後も変換効率は向上を続けた。また、米国のグループの電気めっきを活用したCu(InGa)Se₂太陽電池の製造を開始し¹⁰⁾、電気めっき法が半導体前駆体材料形成技術として活用できることを示した。この頃、産業革命以降の地球上平均気温の上昇、すなわち地球温暖化が注目され、代表的な再生可能エネルギー源である太陽電池に関する研究開発が活発となり、積極的に電力用電源として導入され始めたことが背景にある。電気めっき法は、太陽電池用前駆体製造技術と

して注目され、その後 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池が IBM により電気めっき法を活用して作製された¹¹⁾ことは記憶に新しい。このように、カルコゲナイド系化合物半導体の形成に関する研究が活発となった頃、1996 年に ZnO ¹²⁾や Cu_2O ¹³⁾などの酸化物半導体の直接形成についても報告され、電気めっき法が半導体前駆体材料のみでなく、半導体材料、そして半導体素子そのものも形成できる能力を有することが示された。

このように、振り返ってみると、電気めっきの新しい発展は、機械産業の発展に伴う Cr めっきのような硬質めっきの開発、Information Technology の発展に伴うハードディスク用磁性めっき膜や LSI の回路形成用ダマシ Cu 電気めっきプロセスの開発、環境・エネルギー問題の顕在化による化合物半導体形成技術の開発と、その時代の変化・変遷と切り離して考えることはできない。しかし、これらの開発は既存の知識と技術によってなされたものではなく、開発を実現するための多くの科学的ブレイクスルーの上に成り立っている。本説では、めっき技術の発展の中でエポックとなった事例を取り上げ、その時の科学者たちが乗り越えてきた課題について記述することを試みた。

2. LSI 微細配線形成用ダマシ Cu 電気めっきプロセスにおけるブレイクスルー

1998 年、IBM J. Res. Develop. に “Damascene copper electroplating for chip interconnection” が発表された。LSI などの集積回路の配線には Al が用いられ、製造技術には物理的方法が用いられていた。LSI の配線に流れる電流密度はケタ違いである。一般社団法人電子情報技術産業協会の資料によると、2015 年度において 10^7 Acm^{-2} とされている¹⁴⁾。LSI の配線の幅は、すでに 100 nm を下回り 14 nm プロセスとまで近年は聞こえてくる。この微小な配線に電圧が付加されると電流が流れるが、配線が微小なため電流密度は前述のように大きくなる。配線として用いられた Al は面心立方格子を有する金属材料であるが、材料の中には空孔、格子間原子、転位、積層欠陥などの格子欠陥があり、わずかに不純物も含まれる。電流は電圧に駆動された電子の流れであるため、Al のような金属では電流が流れることは材料中を電子が移動することに他ならない。多量の電子が移動すると Al 原子や格子欠陥が移動し、結晶粒界の 3 重点などに格子欠陥が集積するとポアを形成し配線の電気抵抗は徐々に増加し、それが発達すると破壊が生じる、これがエレクトロマイグレーション¹⁵⁾だと理解している。Al の抵抗率は $2.69 \times 10^{-6} \Omega$ であるが、Cu では $1.673 \times 10^{-6} \Omega$ ¹⁶⁾であり、Al よりも耐マイグレーション性が良いとされていることから、集積回路の配線材料を Al から Cu に変えようとする考えは自然である。

Cu めっきプロセスは、装飾用やプリント配線板などの電気部品などに幅広く活用されている技術であるが、非常に小さいトレンチやビアにボイドのない金属 Cu を充填することは容易でない。トレンチ内のボトム部分で優先的に Cu 成長を行うことによってボイドを含まない金属 Cu 配線を形成する、この現象を Superfilling と呼び、電気めっきの特徴であり、Cu 配線を作製する上で最も適した方法であるとしている。計算と実際の結果などの記載については、原著論文に当たっ

て頂きたい。彼らは、この現象を物理的な特徴づけに基づく数学的解析と実験結果により理解し、ダマシプロセスとして展開してきた。その中には、ファラディの法則に基づく局所電流密度に比例した局所 Cu 析出速度、電流線は最も抵抗の低い部分を通るという考え方、Cu カチオンと添加剤の拡散などの因子を考慮し、図 1 のような Superfilling モデル⁷⁾を考えた。浅学非才の筆者からすると全く理解できないが、このようなモデルの考案と数学的取り扱い、そして多くの実験から、ダマシ Cu プロセスが開発され^{17),18)}、実用化され、LSI 製造技術として不可欠なっていることに驚く。図 2 に、LSI の Si 部分を除去して得られる Cu 配線の立体構造を示す。

2012 年米国ボストン近郊にて Gordon Research Conferences (GRC) - Electrodeposition が開催され、筆者も参加した。その Conference の中で米国の科学者らが、LSI 用 Cu 電気めっきプロセスと装置類の発表をしていたことを今もよく覚えている。

研究開発においては、試行錯誤の実験により開発可能な事柄と他のフェーズが必要な研究がある。LSI 用ダマシ Cu めっきプロセスは試行錯誤的な実験の繰り返しによってのみで成し遂げることができたのだろうか、数学的に科学的に取り扱うことがこの研究開発においては重要であったし、不可欠であったのではないかと筆者は考える。

図 1 Superfilling の計算モデル

図 2 集積回路の中の Cu 配線立体構造
(Modern Electroplating 4th Edition から引用)

3. カルコゲナイド化合物形成用電気めっきプロセスにおけるブレイクスルー

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) や Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) 層などの光電変換層を形成する電気めっき技術として2種類が利用されている。例えば、Cu, In, Gaなどの単一金属の電気めっき技術を活用し、金属積層体を基板上に形成した後、SもしくはSe雰囲気下で焼成し化合物層を形成する方法¹⁹⁾であり、CuInSe₂やCZTS層形成に活用されている。もう一つの方法は、フランスのグループが行っているCuInSe₂前駆体を直接電気めっき法により作製する方法である。CuInSe₂層を形成する過程の場合、Cu-In合金を形成した後、Se雰囲気下での焼成(セレン化法)によりCuInSe₂層を形成する方法、もう一つはCuInSe₂層を直接形成する方法がある⁹⁾。

両反応の標準電極電位は、それぞれ上記のとおりで、電位差は約0.67 V存在する。両金属の塩を含有する水溶液から、Cu-In合金を作製する場合、この大きな電位差の存在によって一定組成の合金層を形成することは困難であり、両金属が拡散限界に達した電流密度が一定となる領域で形成する必要がある。しかし、この条件では良好な合金膜を形成することはできない。種々の合金めっきでは、構成元素の間に存在する大きな標準電極電位の差を小さくするために錯体を形成し電位差を小さくする努力が行われている。

しかし、

の反応の還元電位は、In³⁺/In反応の電位より $-\Delta G/6F = 0.65 \text{ V}$ シフトする。同様にCu₂Se, Ga₂Se₃についても求めた電位を図3に示した。金属Cu, 金属In, 金属Gaの標準電極電位は非常に大きく離れているが、セレン化物として計算し直してみると0.2～0.6 V vs NHEの範囲にあり、その幅は約0.4 Vとかなり小さくなっている。セレン化物の中の金属はカチオンであるので、求めた標準電極電位は各金属に対してはアンダーポテンシャル領域となる。

図3 Cu, In, Gaならびにその硫化物の標準電極電位

図4 Cu-In-Se系の電気化学平衡状態図

さらに、

の反応を考えれば、同様にこの反応についての標準電極電位を求めることができる。実際に電気めっきにより得られる化合物層を予測するためには平衡論的考察に加えて速度論的考察を加える必要があるが、Lincotらは図4のような水溶液中の組成と電位を両軸とする電気化学平衡状態図を報告した。もともとCuInSe₂化合物は、組成幅の小さい化合物であるため、化学両論組成からのズレはCuInSe₂相以外の相を形成し、太陽電池性能に大きな影響を及ぼす²⁰⁾。Lincotらは、電気めっき法とセレン化処理により形成したCu(In,Ga)Se₂ (CIGS)層、Cl:ZnO層電気めっき技術(後述)、化学溶液析出法(CBD)法によるCdS層を組み合わせることによってCIGS/CdS/Cl:ZnO太陽電池を形成し14.3%の変換効率と最大90%以上の外部量子効率を、2015年に報告している(図5)²¹⁾。

LincotらはCIGS形成の電気化学反応を考え、熱力学的にその標準電極電位を計算することによってCIGSの電気めっきプロセスを設計してきた。また、熱力学的な計算をCdSやZn(S,O₂,OH)層などのCBDプロセスの理解と設計にも活用してプロセス開発を行ってきた。栗倉や邑瀬らは、CdTe半導体の電気めっきプロセスの開発²²⁾と研究に熱力学計算を活用し成果を上げてきた。過去から、酸化-還元反応の標準電極電位(E^0)や酸-塩基反応の平衡定数(K)が、反応に伴うギブスの標準自由エネルギー変化量(ΔG^0)と $\Delta G^0 = -nFE^0$ および $\Delta G^0 = -RT \ln K$ の関係により表されることは知られており、解説も見受けられる。しかし、筆者の勉強不足もあり電気めっき技術の中で活用されてきた例をあまり知らない。しかし、Lincotらや栗倉・邑瀬が行ってきた“電気めっきプロセスの熱力学的デザイン”は、電気化学プロセスの設計にとっては極めて有効な手段であることが認識され、活用²³⁾の範囲が拡大しているように感じる。

4. 酸化物半導体形成用電気めっきプロセスにおける溶液化学的ブレイクスルー

水溶液から電気化学的に酸化物膜を形成する方法は、陽極

図5 電気めっき法を活用して作製したCIGS/CdS/Cl:ZnO太陽電池の断面像(a)とモジュール(b)および外部量子効率(EQE)(c)と太陽電池特性(d)

図6 Zn-水系ならびに Zn-NH₃-水系における Zn(OH)₂ の溶解度曲線

酸化、陽極析出、陰極析出に大別されるが、いずれの方法においても電気化学的な操作を行う。図6に、熱力学的に計算した Zn-水系(a)ならびに Zn-NH₃-水系(b)における Zn(OH)₂ の溶解度曲線を示す。Zn-NH₃-水系では、Zn(NH₃)₄²⁺ 錯体の形成により pH 10 付近の溶解度が増加するために、くびれた形状となっている。基板の状態を●印により示している。図中(A)の過程は、溶解度曲線よりも下側に位置する条件●から、基板近傍の pH を上昇させることによって、溶解度曲線よりも上側、すなわち過飽和状態とする過程である。一方、過程(B)は、溶解度曲線よりも下側に位置する条件●から、基板近傍の pH を低下させることによって、溶解度曲線よりも上側、すなわち過飽和状態とする過程である。酸化物を基板上に堆積させるためには、基板上に酸化物の過飽和な状態

を形成することが必要である。

水溶液中に飽和した分子性酸素²⁴⁾や硝酸イオン²⁵⁾が存在すると、

の反応が生じ、基板近傍の pH が上昇する。その結果、

の反応により、ZnO 層が基板上に析出する。この場合、基板を陰極側に分極しているが、それにより分子性酸素や硝酸イオンが還元され水酸化物イオンが生成するために、基板近傍の pH は上昇し、基板上に ZnO 層が析出する。この硝酸イオンを用いた方法により、ZnO、CeO₂²⁶⁾、In₂O₃²⁷⁾などの半導体酸化物、Fe₃O₄²⁸⁾、などの強磁性体酸化物が形成されている。

一方、p 型半導体である CuO 層を Cu 単純塩水溶液から電気化学的に形成することは不可能である。水溶液にアンモニアを加え Cu-アンモニア錯体を形成することによって、図6の Zn-NH₃-水系における溶解度曲線のように pH 9 付近に Cu₂O や CuO に囲まれた Cu-NH₃ 錯体による溶解領域が生じる。基板を陽極として酸素発生電位よりも貴な電位まで分極すると基板近傍の pH は低 pH 側にシフトし過飽和状態となるために、CuO 層が基板上に堆積する²⁹⁾。

ZnO などの酸化物半導体の方位や格子欠陥密度を制御するために電気化学ヘテロエピタキシャル成長技術を活用している。(111) Au 多結晶層を被覆した(100) Si ウエファを基板として用い、陰極析出法により(0001)に優先配向した ZnO 層ならびに ZnO 直立ナノワイヤアレイが成長する。(111) Au 面と(0001) ZnO 面の間には、(1×1) Au (111) $\bar{1}\bar{1}0$ // (1

×1) ZnO (0001) $[11\bar{2}0]$ のエピタキシャル関係があり、その a 軸方向のミスマッチは 12.7% である。製膜条件を調整することによって非常に均質で欠陥のない平滑な ZnO 層や基板から直立した ZnO ナノワイヤ集合体まで形態を制御することができる^{20)~32)}。これらの ZnO 層ならびに ZnO 直立ナノワイヤは、室温においてエキシトン再結合に基づく 3.25 ~ 3.3 eV の紫外発光が認められるが、2.38 ~ 2.80 eV の範囲に欠陥に基づく可視光発光も残存しており欠陥を内包している。基板として (0001)-Ga:ZnO (GZO) / ソーダライムガラスを用い堆積する ZnO との格子ミスマッチを 0.4 - 1% 程度まで低減することによって、室温における可視光発光はほぼ消失し、エキシトン再結合による紫外発光のみとなり、発光強度も増強する。ZnO ナノワイヤは次世代のシンチレータ材料として期待されており、2015 年には、電気めっきにより作製した ZnO 直立ナノワイヤがシンチレータとして機能し、3 μm の空間分解能を示すことが、高輝度光科学研究センターの放射光施設 (SPring8) において行われた実験によって実証された (図 7)³³⁾。

Cu₂O はバンドギャップエネルギー 2.1 eV の直接遷移型 p 型半導体であり、光吸収係数も 10^4 cm^{-1} と大きいことから太陽電池光吸収層として期待され、Cu₂O 光電変換素子は世界的に活発な研究が展開されている。Cu₂O 層は、乳酸-Cu 錯体水溶液から電気化学的に形成することができる。Cu₂O / ZnO 光電変換素子の変換効率、2003 年頃までは 0.1% 程度であったが、それ以降急激に向上し 2014 年には 6% を超えるに至っている³⁴⁾。Cu₂O 層形成技術には、水溶液電気化学製膜法の他、金属 Cu の大気中 1000 °C 高温酸化法などが用いられており、現在の最高性能は熱酸化により形成した Cu₂O 層上にパルスレーザー堆積法により Ga₂O₃ および Al:ZnO を堆積させた Cu₂O / Ga₂O₃ / Al:ZnO 太陽電池において報告されている。スパッタリング法で形成した Cu₂O / ZnO 太陽電池の変換効率は約 0.6% 程度である。ZnO ならびに Cu₂O 層を硝酸亜鉛水溶液ならびに乳酸-硫酸銅水溶液から透明導電性基板上に順次電気化学的に積層することによって形成した Cu₂O / ZnO 光電変換素子は極めて良好な整流性を示し、AM1.5 基準太陽光下で $V_{oc} = 0.58 \text{ V}$, $J_{sc} = 3.8 \text{ mAcm}^{-2}$, $FF = 0.59$, $\eta = 1.28\%$ の性能を示した³⁵⁾。電気化学的に形成した Cu₂O 層の移動度が高温酸化 Cu₂O に比べ非常に小さい、すなわちキャリア拡散長が小さいという課題に対応するため

に、ZnO 直立ナノワイヤを導入し Cu₂O 層中の活性領域を拡大するとともに、ヘテロ界面での再結合損失を低減するために i-ZnO 層を導入することによって短絡電流密度は 7.4 mAcm^{-2} 程度まで向上する (図 8)³⁶⁾。また、Cu₂O 層を (111) 単配向化することによって、さらに 8.9 mAcm^{-2} まで向上した³⁷⁾。

酸化物半導体の形成のための電気めっきプロセスの設計には、カルコゲナイド化合物めっきの項で述べた熱力学計算は当然活用する。加えて、ではどのようにして基板上に酸化物の過飽和状態を作るか、pH を変化させるか、すなわち電位-pH 図上での状態を横方向にシフトさせるか、という課題に対して前述のような方法を含め幾つかの提案がされた。この方法には一般性があることから今後も活用されていくと考える。

5. おわりに

今回、“新しいめっき技術”について記載することを依頼された。今となつては、誰もが知っているめっき技術であっても、そのめっき技術が開発された時点では、それは“新しいめっき技術”であった。本文にも記載したが、集積回路 (LSI) の配線を Cu めっきにより作製することは今や不可欠な技術となっているが、この開発は Information Technology の発展のための演算速度の向上がもたらしたものである。また、CIGS や CZTS 太陽電池材料の形成は、CO₂ 排出量削減のための環境・エネルギー問題が背景にある。新しいめっき技術の開発と発現は、その時代の流れと無関係ではなく、時代の変遷が後押ししている。しかし、その新しいめっき技術の開発の過程を見ていくと、試行錯誤の研究開発だけではないだろうかと、という疑問が湧いてくる。Superfilling を実現するための数学モデルも含めた開発、CIGS 層や酸化物層を形成するための電気化学反応の熱力学的取り扱い、など物理的・数学的な取り扱いが見え隠れしている。電気めっきを構成する溶液化学反応を中心に記述してきたが、当然のことながら Cu 回路の電気的性質、CIGS や酸化物層の光学的性質も含めた半導体物性物理、もその開発の中では不可欠であった。浅学非才の身をもってすると“新しいめっき技術”を展望することは甚だ難しいし、できるとも思わないが、もしかすると、今すでに新しいめっき技術が目の前にあるのかもしれない。本号の中にあるのかしれない。本節が、次代の研究開発を担う科学者・技術者の一助となれば幸いである。

図 7 電気めっきにより作製した (0001)-ZnO 直立ナノワイヤ (a) と X 線照射時の CMOS イメージ (b)。

図8 ZnO ナノワイヤ(a)ならびに Cu_2O 太陽電池の組織(b)と太陽電池特性(c).

謝 辞

酸化物に関する研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構ならびに科学研究費補助金などにより行われたものであり、謝意を表します。

(Received February 10, 2016)

文 献

- 1) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 31 (National Association of Corrosion Engineering, 1996).
- 2) 増子 昂 ; 電気化学, 27365 (1959).
- 3) 電気鍍金研究会 ; 現代めっき教本, p. 429 (日刊工業新聞社, 2011).
- 4) 上田幹人 ; 表面技術, 67, 70 (2016).
- 5) M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating 5th Edition (A JOHN WILEY & SONS, 2010).
- 6) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys (Academic Press, 1963).
- 7) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada ; *Nature*, 392, 796 (1998).
- 8) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni ; *IBM J. Res. Develop.*, 42, (5), 567 (1998).
- 9) D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sixc-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen, O. Kerrec ; *Sol. Enrg.*, 77, 725 (2004).
- 10) Solo power, <http://solopower.com/solutions-technology/>
- 11) S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. deligianni ; *Adv. Energ. Mater.*, 2, 253 (2012).
- 12) M. Izaki, T. Omi ; *Appl. Phys. Lett.*, 68, 2439 (1996).
- 13) T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWelf, R. A. V. Leeuwen, J. A. Switzer ; *Chem. Mater.*, 8, 2499 (1996).
- 14) http://semicon.jeita.or.jp/exposition/exposition_10.html
- 15) I. A. Blech ; *J. Appl. Phys.*, 47, 1203 (1976).
- 16) 日本金属学会編 ; 金属データブック, p. 13 (丸善, 1984).
- 17) P. Singer ; *Semicond. Internat.*, 20, 79 (1997).
- 18) R. Jagannathan, M. Krishnan ; *IBM J. Res. Develop.*, 37, 117 (1993).
- 19) 武井弘次, 市川純廣, 深澤 亮, 鈴木康也, 野野大輔, 竹内健司, 中村健次, 中沢昌夫 ; MES2004要旨集, p. 301 (2004).
- 20) 小長井誠編著 ; 薄膜太陽電池の基礎と応用, p. 180 (オーム社, 2001).
- 21) F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatat, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztojn, C. Broussillou, P. P. Grand, S. Jaime, D. Lincot, J. Roussel ; *Sci. Rep.*, DOI: 10.1038/srep08961.
- 22) K. Murase, H. Uchida, T. Hirato, Y. Awakura ; *J. Electrochem. Soc.*, 146, 531 (1999).
- 23) M. Izaki, S. Sugiyama, T. Okamoto, Y. Kusano, T. Maki, H. Komaki, H. Shibata, S. Niki ; *Prog. Photovolt.*, DOI:10.1002/pip2666.
- 24) S. Peulon, D. Lincot ; *Adv. Mater.*, 8, 166 (1996).
- 25) M. Izaki, T. Omi ; *J. Electrochem. Soc.*, 143, L53 (1996).
- 26) M. Izaki ; *J. Mater. Chem.*, 11, 1972 (2001).
- 27) M. Izaki ; *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 215 (1997).
- 28) M. Izaki, O. Shinoura ; *Adv. Mater.*, 12, 142 (2000).
- 29) M. Izaki, M. Nagai, K. Maeda, M. B. Fariza, K. Motomura, J. Sasano, T. Shinagawa, S. Watase ; *J. Electrochem. Soc.*, 158, D578 (2011).
- 30) M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi ; *Adv. Mater.*, 15, 2000 (2003).
- 31) M. Izaki, S. Watase, H. Takahashi ; *Appl. Phys. Lett.*, 83, 4930 (2003).
- 32) M. Izaki, T. Shinagawa, H. Takahashi ; *J. Physics D*, 39, 1481 (2006).
- 33) M. Kobayashi, J. Komori, K. Shimizu, M. Izaki, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki ; *Appl. Phys. Lett.*, 106, 081909 (2015).
- 34) T. Minami, Y. Nishi, T. Miyata ; *APEX*, 8, 022301 (2015).
- 35) M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, A. Tasaka ; *J. Physics D*, 40, 3326 (2007).
- 36) M. Izaki, T. Ohta, M. Kondo, T. takahashi, F. B. Fariza, M. Zamzuri, J. Sasano, T. Shinagawa, T. Pauporte ; *ACS Appl. Mater. Interface*, 6, 13461 (2014).
- 37) M. Zamzuri, F. B. Fariza, M. Izaki ; *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, 66, 544 (2015).