Cu配線を備えた酸化物半導体薄膜トランジスタ におけるキャップ層の導入による特性安定化

Improvement of the electrical characteristics of Oxide-TFTs with Cu electrode using Double-stacked active layers

株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 応用物理研究所



KOBE STEEL, LTD. Technical Development Group, Applied Physics Research Laboratory

株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 応用物理研究所 主任研究員 **越智 元隆** Ochi Mototaka (Senior Researcher) KOBE STEEL, LTD. Technical Development Group, Applied Physics Research Laboratory

株式会社コベルコ科研 ターゲット事業本部 担当部長 後藤裕史

Goto Hiroshi (General Manager) KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC. Sputtering Target Business

Oxide semiconductor, IGZO, Thin film transistor

01 はじめに

薄型ディスプレイ(Flat Panel Display、以下、FPDと呼ぶ) は高精細化、大型化が進み、すでにフルハイビジョンの4倍の画 素数を誇る4K-TVは珍しいものではなくなった。さらに世界に 先駆けて日本では、2018年12月から一部で8K衛星放送が開 始され、16倍の画素数を誇る大画面8Kディスプレイが、超高 精細映像による高い臨場感を生み出す新世代のディスプレイ として注目を集めている。高精細を実現するために大きな役割 を担っているのが、薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor、 以下、TFTと呼ぶ)である。FPDは各画素内にそれぞれTFTが配 置されており、「TFTの小型化(半導体の高移動度化)」と「配線 の微細化川により、各画素の開口率を上昇させ、高精細化を実現 している。現在FPDのTFTに用いられる半導体材料は「アモル ファスシリコン:a-Si」、「低温ポリシリコン:Low Temperature Poly-Silicon(LTPS)」、「酸化物半導体」の主に3種類がある。 a-Si TFTは大型ディスプレイで主流であるが、電界移動度(以 下、単に移動度と呼ぶ)が低く、高精細には不向きである。LTPS TFTは3つの中では最も移動度が高いが、リーク電流が高いと いうデメリットを併せ持っている。そのため2個のTFTを直列に つなぐことで、ソース・ドレイン電極(以下、S/D電極と呼ぶ)間 にかかる電圧を半減させて、リーク電流を抑えるデュアルゲー ト方式の採用が多いため、移動度から期待されるほどのTFTの 小型化は実現できない¹⁾。またLTPSは結晶化に必要になる装置 の制約や大面積での均一性を確保できない等の問題から、a-Si TFTほどの大面積での製造はできない。これらに対して2004 年に細野らが開発した酸化物半導体In-Ga-Zn-O(以下、IGZO と呼ぶ)TFTは移動度が約10cm²/Vsであり、LTPS TFTには劣 るものの、a-Si TFTの20倍以上の移動度と低リーク電流という 特徴を備えているため、TFTの小型化ができ、最も高精細向け といえる材料である2。また、スパッタリング法で成膜できるた め、大面積成膜が容易なうえ、既存のa-Si TFTの製造プロセス のほとんどが適用でき、すでに国内外のディスプレイメーカー で量産されている。FPDの狭額縁化、高精細化、あるいは、有機 ELなどの近年の高性能化の要求に伴い、酸化物半導体TFTに も更なる移動度が求められている。高移動度酸化物半導体とし τ、In-Sn-Zn-O^{3),4)}、In-Ga-O⁵⁾、In-Ga-Zn-O^{6),7)}、In-W-Zn-O⁸⁾、 Zn-O-N⁹などの多くの材料が提案されているが、ゲート負バイ アスや光照射に対する特性の安定性(例えば、ゲート負バイア ス+光照射試験:Negative Bias Temperature Illumination Stress)などに課題がある。我々のグループでは、高移動度と 光ストレスに対する信頼性を両立させた材料としてIn-Ga-Zn-Sn-O(以下、IGZTOと呼ぶ)であるKOS-B03C(商品名)を提案 している10,11)。一方、大型FPDで主流となっているCu配線にお いて、Cuが酸化物半導体内へ拡散することでTFTの特性劣化 を引き起こすことが問題となっている12),13)。

本稿では、酸化物半導体TFTに対するCu配線を導入した際の特性劣化問題とその解決策として酸化物キャップ層を用いた積層型の酸化物半導体TFTを紹介する。

02 配線材料のエッチング加工

FPDの大型化、高精細化のためには配線の低抵抗化もまた 重要な要素である。FPD製造時の熱履歴に耐えるために、耐熱 性に優れるTi、Cr、Mo、Taなどの高融点金属が初期に普及し た¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。その後のFPDの大型化・高精細化に伴い、配線の高電 気抵抗率に起因する信号遅延を解決するために、上記金属に比 べて電気抵抗率が一桁程度低いAI合金配線が台頭してきた。 純AIでは電気抵抗率は低いものの、耐熱性が低く、製造の熱履 歴によってAI配線の表面にヒロック(半球状突起物)を生じるな どの信頼性にかかわる問題があった。そこで電気抵抗率と耐 熱性を両立させた材料として、AI-Ta、AI-Nd材料が開発され、 FPDの普及に貢献した¹⁸⁻²¹⁾。最近では、更なる高精細化のため に配線の細線化が進んだ結果、AI配線であっても細線では高 抵抗になるという問題が生じ、さらに電気抵抗の低いCu配線の 導入が進んでいる。

TFTで用いられる配線の加工には、一般的に、反応性ガス を用いるドライエッチングと、薬液を用いるウェットエッチング とが用いられる。Al 配線は両技術により加工され、Cu 配線は ウェットエッチングにより加工される。Cu配線のウェットエッチ ングでは、酸系のエッチング液が使用されており、過酸化水素 を主剤としたエッチング液が多く用いられる。過酸化水素は、自 己分解を経て最終的に水と酸素になるクリーンな材料である。 エッチング液中の過酸化水素は酸素を供給する酸化剤として 機能し、例えば硫酸と過酸化水素の混合液によるCuの溶解で は、まず、過酸化水素によってCuが酸化されCuOを形成する。 次にCuOと硫酸が反応することでCuSO4とH2Oとなり、水溶液 中にCuが溶解していく22。実際のCuのエッチングでは、単なる 溶解ではなく、エッチング後の寸法精度や表面状態もまた重要 な要素になるため、各エッチング液メーカーによって種々の添 加剤が混合されている。本来であれば、エッチング速度の選択 比から、Cu配線のみを溶解させることが望ましい。そのため、 酸化物半導体にはエッチング液に対する耐性が求められる。 IGZO系酸化物半導体の場合、Cu配線で用いられる過酸化水 素系エッチング液の耐性はIn、Ga、Znの構成比によって異な る。図1に過酸化水素系エッチング液に対するIGZO系酸化物 半導体のエッチング速度とIGZO系酸化物半導体の組成比の 関係を示す。エッチング速度はエッチング液を一定時間使用し て、酸化物半導体がエッチングされた量から算出している。Zn 添加量の多い領域ではエッチング速度が高く、Ga添加量の多 い領域では低くなる傾向がみられる。



図1 In-Ga-Zn-O系における過酸化水素系に対するエッチング速度。 図中の数字はエッチング速度 (nm/min)を表している

】 バックチャネルエッチ(BCE)型TFT

図2に代表的なTFTの断面構造を示す。TFTの製造工程が簡 略化でき、TFTの微細化に優れるBack Channel etch(BCE) 型とよばれる構造が酸化物半導体TFTでは主流になっている。 Etch-stop layer(ESL)型では、酸化物半導体からなる半導体 層上にESLと呼ばれる保護膜(SiO2など)があり、S/D電極のエッ チング液から保護されている(図2(a))。対してBCE構造はESL がないため、フォトリングラフィーのマスクの数を減少させるこ とができ、コストメリットと微細化に有利な構造といえる。一方 で、半導体層はS/D電極のエッチング液に直接曝されることに なるため、酸化物半導体にはエッチング液に対する耐性が求め られる。

TFTでは、ゲート電極とソース電極間に電圧が印加されると、 ゲート絶縁体と半導体層の界面(以下、チャネル領域と呼ぶ)に 電荷が蓄積する。S/D電極間に電圧を印加することでその電 荷がドレイン電流として流れるため、電荷が蓄積するチャネル 領域の状態がTFT特性に影響を及ぼすことは一般的によく知 られている。加えて酸化物半導体TFTでは、チャネル領域の反 対側であるバックチャネル領域の状態もまたTFT特性に影響 を与える。例えば、BCE型TFTにおいてS/D電極にMoを用い た場合に、Moエッチング時にバックチャネル領域にMo酸化層 (MoO_x)が形成され、それにより価電子帯端からバンドギャップ 中にかけて連続的なギャップ内準位が生成することで、スイッ チング特性の良さを示すサブスレッショルド・スイング値(以下、 S値と呼ぶ)が劣化することが確認されている²³⁾。このように、 バックチャネル領域の特性がTFT特性へ及ぼす影響は無視で きない。



図2 TFT断面模式図 (a)ESL構造、(b) BCE構造。

Cu配線がTFT特性に与える影響

酸化物半導体TFTに与えるCu配線の影響を検証するため に、単層型の酸化物半導体TFTにおいてS/D電極にMo-Nb 電極を用いた素子とCu/Mo-Nb電極を用いた素子、および積 層型の酸化物半導体TFTにおいてCu/Mo-Nb電極を用いた 素子の3種類の素子を比較した(図3)。積層型では伝導を担う 酸化物半導体とは別の酸化物薄膜(以下、キャップ層と呼ぶ)を 上層に積層している。TFTの作製は、ゲート電極をスパッタリ ング法で成膜し、ゲート絶縁体を化学蒸着(Chemical Vapor Deposition:CVD)で成膜した。次に酸化物半導体とキャップ 層を室温においてスパッタリング法で成膜した。酸化物半導体 はIGZTO系材料(KOS-B03C)を用いた。酸化物半導体およ びキャップ層は、シュウ酸系エッチング液を用いて、同時にパ ターニングした。その後400℃、大気雰囲気で1時間熱処理を 実施した。S/D電極としてMo-NbとCuをスパッタリング法で 成膜し、両者を過酸化水素系エッチング液にて同時にパターニ ングした。その上層にSiN/SiO2からなる保護膜を成膜し、最後 に250℃、窒素雰囲気にて熱処理を実施した。Cu/Mo-Nb電 極においてMo-NbはCu配線から酸化物層へ直接拡散するの を防ぐ役割を担う(図3(b))。半導体層のキャップ層は製造プロ セス中にCuが拡散してくることを防ぐ役割を担う(図3(c))。酸 化物半導体単層のTFTで比較すると、Mo-Nb電極ではS値が 0.23V/dec.と良好なスイッチング特性を示し(図3(d))、Cu/ Mo-Nb電極ではS値が0.92V/dec.と劣化している(図3(e))。 一方、キャップ層を用いた酸化物半導体積層のTFTでは、Cu/ Mo-Nb電極であっても0.17V/dec.と良好なS値が得られてい る(図3(f))。これらS値の異なる酸化物半導体TFTのチャネル領 域を含む深さ方向SIMS分析を行った(図3(g),(h))。単層型では 伝導を担う酸化物半導体にCuが拡散して侵入しているのに対 し、積層型ではCuが拡散しているもののキャップ層で止まり、 伝導を担う酸化物半導体まで到達していないことがわかった。 キャップ層を積層することで、製造プロセス中にS/D電極から 酸化物半導体へのCuの拡散を防ぐことができ、その結果良好 なS値が得られたものと考えられる。このようなバックチャネル 領域へのCuの拡散により、S値が劣化するという挙動は半導体 層にIGZOを用いた場合も同様である。また、IGZOを半導体



図3 TFT転送特性およびSIMS分析。酸化物半導体単層で(a) Mo-Nb電極と(b) Cu/Mo-Nb電極、(c) キャップ層/酸化物半導体の積層構造でCu/Mo-Nb電極を用いた たTFTの断面構造の模式図、(d)、(e)、(f) それぞれの構造でのTFT転送特性、(g)酸化物半導体単層、(h) キャップ層/酸化物半導体の積層でCu/Mo-Nb電極を用いた TFTのチャネル部のSIMS分析。

層とし、Cu配線を用いた際にS値が劣化する現象は、S/D電極にCu/Ti材料を用いた素子についても報告されている²³⁾⁻²⁵⁾。一般に、S値は総トラップ密度 $N_t = D_{it} + tN_{sg}$ に関係しており、次の式を用いて推定することができる。

$$S = \log_e 10 \times k_B T / q \times \left[1 + q \left(D_{it} + t N_{sg} \right) / C_{OX} \right]$$
(1)

ここでqは素電荷、k_eはボルツマン定数、Tは温度、tは酸化物半 導体層の厚さ、Coxは面積あたりのゲート容量である。D_tはチャ ネル領域におけるE_fに近いトラップ準位の面積密度であり、N_{5g} は酸化物半導体層のバルク領域における浅いトラップ準位の 体積密度である。IGZOを用いたTFTの報告では、S/D電極の エッチング等の製造プロセス中にバックチャネル部に付着し拡 散したCuはIGZO中でアクセプターライクなトラップ準位を生 成、結果として連続的な状態密度の変化によるリーク電流をも たらし、la-V_g曲線のS値を劣化させると報告されている²⁴⁾。これ に対し、キャップ層によって保護した場合には、Cu拡散がキャッ プ層で止まっているため、伝導を担う酸化物半導体中に、トラッ プ準位が生成されず、S値が劣化しないと考えられる。このよう にCu配線を用いた酸化物半導体TFTでS値劣化するという問 題は、Cuの拡散を抑制できるキャップ層を採用することで改善 が見込める。

1 キャップ層材料による Cu配線の影響抑制

次に、Cuの拡散を防ぐキャップ層について説明する。トランジスタ特性を酸化物半導体が担うため、キャップ層はキャリア密度が高くないことが望ましい。また、Cu配線のエッチング時にキャップ層が溶解されないために、キャップ層は過酸化水素系エッチング液の耐性が必要である。これらの条件を満たすた

めには、①酸化物薄膜の結晶化、②組成の最適化の2つのアプローチが有効である。以下では、キャップ層の2つのアプローチ に対し、一般的なIGZOに比べて相対的にIn添加量が少なく、 Zn添加量の多い組成(以下、IGZO(Zn-rich)と呼ぶ)とGa添加 量の多い組成(以下、IGZO(Ga-rich)と呼ぶ)を用いて開発を 行った。

5.1.結晶化技術を用いたキャップ層材料

結晶化によるエッチング耐性向上について述べる。純粋な Ga2O3薄膜がアモルファスであるのに対し、ZnO薄膜が結晶性 を示すことから、IGZOに対しZn添加量を増やしたIGZO(Znrich)を用いて結晶化を検証した。図4(a)に成膜時のプロセス ガス中の酸素の割合(以下、単に酸素分圧と呼ぶ)の異なるス パッタリング条件で形成したIGZO(Zn-rich)のX線回折(Xray diffraction:XRD)スペクトルを示す。酸素分圧4%の場合 には、結晶性に由来するピークはほとんど見られず、非晶質に 由来するハローパターンが観測された。対して酸素分圧が高 くなると、28=約30°~40°や60°付近にInGaZn₆O₉に由来す る結晶性ピークが出現した。結晶化の度合いを判断するため に、20=33°付近にある最も大きいInGaZn₆O₉ピークから半 値幅と結晶子の大きさを見積もった(図4(b))。酸素分圧4%の IGZO(Zn-rich)に比べて酸素分圧12%では、おおよそ半値幅 が半減、結晶子のサイズが倍になり、この領域での急激な結 晶化がみられる。さらに酸素分圧40%まで結晶性が継続して 高まっていることが分かった。過酸化水素系エッチング液に対 するエッチング速度も27nm/min(酸素分圧4%)から15nm/ min(酸素分圧40%)と低下し、IGZO(Zn-rich)において結晶 化によるエッチング耐性の向上がはっきりと確認できた。これ らのIGZO(Zn-rich)を用いたTFTを評価したところ、酸素分圧 4%ではエッチング速度が高く、S/Dエッチング時にIGZO(Znrich)薄膜が消失した。エッチング耐性の改善した酸素分圧 12%、20%では、それぞれS値が0.47V/dec.、0.44V/dec.、



図4 (a) IGZO(Zn-rich)におけるXRDの酸素分圧依存性。(b) InGaZn₆O9のXRDピークの半値幅と結晶子の大きさ。

特集

THE CHEMICAL TIMES

最も結晶化傾向の強い酸素分圧40%でS値が0.33V/dec.ま で改善できることが確認でき、結晶化とS値改善が同じ傾向で あることが分かった。これらの結果から、図3(d)で示したリファ レンスのS値0.23V/dec.には及ばないものの、キャップ層の結 晶化はS値改善に効果的であるといえる。

5.2. 組成適正化技術を用いたキャップ層材料

エッチング耐性を向上させるもう一つの方法である組成の 最適化を行った。図5にS/Dの過酸化水素系エッチング液の各 酸化物半導体におけるエッチング速度を示す。前節で説明した IGZO(Zn-rich)(酸素分圧4%)のデータの一部を合わせて記



図5 過酸化水素系エッチング液に対する酸化物半導体のエッチング速度。



載している。IGZO(Zn-rich)の場合は結晶化により過酸化水素 系エッチング液の耐性を獲得したが、IGZO(Ga-rich)では図1 からもわかるように、結晶化しなくともエッチング速度が低くな る。またIGZO(Ga-rich)にSnを添加することで、エッチング速度 がさらに低くなり、耐性が向上することがわかった。以下、Snを 添加したIGZO(Ga-rich)をIGZTO(Ga-rich)と呼ぶ。

Cu/Mo-Nb電極を備えた積層型の酸化物半導体TFTにお いて、キャップ層にそれぞれIGZO(Ga-rich)とIGZTO(Garich)を用いたTFTの転送特性を図6(a)と(b)に示す。 IGZO(Ga-rich)のキャップ層では転送特性から得られるS値 は1.28V/dec.であり、図3(d)で示したリファレンスに比べて 悪い。対して、IGZTO(Ga-rich)では0.17V/dec.と良好なス イッチング特性が得られた。図6(c)と(d)に両者のチャネル領 域のSIMS分析の結果を示す。図6(d)からIGZTO(Ga-rich)で は、キャップ層中でCu成分が急激に減少していることがわかっ た。対してIGZO(Ga-rich)のキャップ層はエッチングによる膜 厚の減少に加え、キャップ層中にCu成分が減衰しきらずに、伝 導を担う酸化物半導体中に裾を引いている様子が見られた(図 6(c))。これらの結果、IGZO(Ga-rich)では、よりチャネル領域 近傍までCuが拡散したことで、酸化物半導体の特性にも影響 を与え、S値の劣化につながったものと予測される。

キャップ層IGZTO(Ga-rich)においてCu拡散による 影響が抑制された要因のひとつは、図5で示したように IGZO(Ga-rich)に比べて、過酸化水素系エッチャントに対する



IGZTO(Ga-rich)のエッチング速度が低く、膜減りが回避され たことが主因である。二つ目は、キャップ層の表面からの組成 変化によるものと考えている。それぞれのキャップ層について 昇温脱離ガス分析法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)で分析を行った。図7は m/z 18(H2O)と m/z 64(Zn)の TDSスペクトルである。これにより元素の結合性の強さを調べ た。H2OとZnスペクトルのいずれもIGZTO(Ga-rich)のピー クが高温側にシフトし、Sn添加による脱離量の低下が観測され た。一般的なIGZOでは熱処理にともなうZnの熱脱離が生じや すく、表面組成の変動が顕著であることが報告されている23)。 これは、膜中に導入された水素が一OH基を形成し、M-O(金 属一酸素)結合エネルギーが弱まることによって、Znの脱離が 促進されるためであるが、Sn添加によってM-O結合の低下が 抑制されたといえる。TFTの製造プロセスでは最大400℃の 熱処理が加えられているため、IGZO(Ga-rich)ではZnの脱離 が生じ、IGZTO(Ga-rich)では抑制されたと考えられる。つま り、このZn脱離によるキャップ層表面領域の欠陥を介してCu 拡散が促進されたのではないかと推測している。このように IGZTO(Ga-rich)は、Sn添加によりZn脱離も少なく、エッチン グ耐性も良好であったという2つの特徴を獲得し、リファレンス のMo-Nb電極と同等の最も良好なS値を示すことが分かった。

06 sed

酸化物半導体TFTにおいては、バックチャネル領域の状態 を適切に制御することが重要である。本稿ではバックチャネ ル影響を与える要因の一つであるCu配線について報告した。 キャップの層の結晶化、および組成の適正化により、Cu配線を 用いた際のTFTのS値劣化を改善した。エッチング耐性の低い IGZO(Zn-rich)において、高酸素分圧で成膜し、酸化物薄膜を 結晶化させることで過酸化水素系エッチング耐性を獲得し、リ ファレンスのMo-Nb電極に若干劣るものの、S値が改善するこ とを示した。またIGZO(Ga-rich)にSn添加することで、過酸化 水素系エッチャント耐性に加え、Znの熱脱離抑制効果を付与す ることで、Mo-Nb電極同等までS値改善することを示した。Cu 拡散を抑制するためにキャップ層を導入するとS値の改善効果 は得られるが、その機能を十全に発揮するためには、Sn添加し 最適な組成を選択することが重要である。本稿では、S値の改 善について焦点を絞って開発を行ったが、さらにTFTへのスト レス耐性付与などを可能にするキャップ層を開発することで、 FPD分野に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 松尾 拓哉,シャープ技報 104(9), 13-17 (2012).
- K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* 432, 488-492 (2004).
- S. Tomai, M. Nishimura, M. Itose, M. Matuura, M. Kasami, S. Matsuzaki, H. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 03CB01 (2012).
- C.-S. Fuh, P.-T. Liu, W. -H. Huang, S. M. Sze, *IEEE Electron Device Lett.* 35(11), 1103-1105 (2014).
- 5) K. Ebata, S. Tomai, Y. Tsuruma, T. Iitsuka, S. Matsuzaki, K. Yano, *Appl. Phys. Express*, **5**(1), 011102 (2012).
- H. Jeon, S. Na, M. R. Moon, D. Jung, H. Kim, H.-J. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 158(10), H949-H954 (2011).
- M. Tsubuku, S. Yamazaki, Proc. 22th IDW'15 (Otsu, 2015-12-9/12, International Display Workshops General Incorporated Association), 179-182.
- H. W. Park, K. Park, J. Y. Kwon, D. Choi, K. B. Chung, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, 64(1), 159-163 (2017).
- 9) Y. Ye, R. Lim, J. M. White, J. Appl. Phys., 106(7), 074512 (2009).
- M. Ochi, K. Nishiyama, Y. Teramae, H. Goto, T. Kugimiya Proc. 25th IDW'18 (Nagoya, 2018-12-12/14, International Display Workshops General Incorporated Association), 308-311.
- 日本工業新聞2019年2月1日掲載, https://www.nikkan.co.jp/articles/ view/00504706 (参照2019-7-9)
- 12) J. Kanicki, Appl. Phys. Lett., 53(20), 1943 (1988).
- 13) J. Jeong, G. J. Lee, J. Kim, B. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**(11), 112109 (2012).
- 14) D. E. Castleberr, G. E. Possin, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers (SID'88), p.232-234 (1988).
- 15) H. Tanaka, S. Motte, M. Hoshino, K. Takahashi, M. Ohta, T. Sakai, T. Yamazaki, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers (SID'87), p.140-142 (1987).
- 16) K. Suzuki, T. Aoki, M. Ikeda, Y. Okada, Y. Zohta, K. Ide, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers (SID'83), p.146-147 (1983).
- 17) M. Ikeda, M. Dohjo, Y. Oana, J. Appl. Phys. 66(5), 2052-2055 (1989).
- 18) E. Iwamura, T. Ohnishi, K. Yoshikawa, *Thin Solid Films* **270**(1-2), 450-455 (1995).
- 19) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi, K. Yoshikawa, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(5), 2728-2735 (1996).
- 20) 大西隆,岩村栄治,高木勝寿,吉川一男,R&D 神戸製鋼技報 48(3),29-34 (1998).
- 21) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi, *Thin Solid Films* **340**(1-2), 306-316 (1999).
- 22) 川村利光, 表面技術57(11), 768-772 (2006).
- 23) M. Ochi, A. Hino, H. Goto, K. Hayashi, T. Kugimiya, ECS J. Solid State Sci. Technol. 6(5), 247-252 (2017).
- 24) Y. H. Tai, H. L. Chiu, L.-S. Chou, J. Electrochemical Soc. 159(5), J200-J203 (2012).
- 25) S. H. Lee, D. J. Oh, A. Y. Hwang, D. S. Han, S. Kim, J. K. Jeong, J. W. Park, *IEEE Electron device Lett.* **36**(8), 802-804 (2015).



図7 昇温脱離ガス分析法(TDS)(a)H2O脱離(b) Zn脱離