

平成21年 5月29日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19760475

研究課題名（和文） 多結晶二酸化チタン薄膜の透明導電性の実現

研究課題名（英文） Realization of transparent conducting TiO₂-based polycrystalline films.

研究代表者

山田 直臣（YAMADA NAOMI）

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室透明機能材料グループ・研究員

研究者番号：50398575

研究成果の概要：

スパッタ法を用いて作製した、Nb ドープ TiO₂ 多結晶薄膜で透明導電性を実現させることに取り組んだ。H19年度は、アモルファス薄膜をアニールで結晶化させることによって、高い導電性が得られることを示した。実用的な透明導電体に要求される抵抗率（ $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ）に迫る $\rho = 6.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を得ることに成功した。H21年度は、アニールを省略し、直接ガラス上に形成した多結晶薄膜で透明導電性を発現させることに取り組んだ。「セルフシード層法」という手法を開発し、 $\rho = 1.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ を得ることができた。本研究により、TiO₂系透明導電体の実用を視野に入れてもよい状況になってきた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	510,000	3,710,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：薄膜プロセス

1. 研究開始当初の背景

2005年にニオブあるいはタンタルをドープしたアナターゼ型の二酸化チタン(TiO₂)のエピタキシャル薄膜が、可視光に対して透明性を維持したまま高い導電性を示す、透明導電体であることが発見された。時を同じくして、代表的な透明導電体である Sn ドープ In₂O₃ (ITO) は、主要構成元素である In の枯渇が懸念され、代替材料の探索が期待されていた。TiO₂ は地殻中に豊富に存在する元素から構成されるため、ITO 代替の透明導電体と

して期待されていた。TiO₂系透明導電体を実用的な材料にするためには、エピタキシャル薄膜ではなく、ガラス上の多結晶薄膜で透明導電性を発現させる必要がある。

研究開発当初、多結晶の TiO₂系薄膜で透明導電性を報告した例はなかった。予備実験で、アモルファスの Nb ドープ TiO₂ を、水素アニールにより結晶化させると透明性を維持したまま導電性が発現することがわかってきており、多結晶薄膜でも透明導電性を発現できそうな感触がつかめていた。

2. 研究の目的

本研究では、実用的なスパッタ法を用いて作製した Nb ドープ TiO_2 (TNO) 多結晶薄膜で、高い導電性と可視光に対する透明性を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

平成 19 年度は、予備実験から得られた知見を生かし、アモルファスの結晶化（以下、合成ルート 1）によって、低い抵抗率の TNO 多結晶薄膜を得ることに取り組んだ。とくに、スパッタ条件とアニール後の輸送特性の関係に着目しつつ研究を進めた。

平成 20 年度は、より実用的なプロセス開発を目指し、アニールすることなく、ガラス上に直接堆積した TNO 多結晶薄膜（合成ルート 2）で透明導電性を発現させることに取り組んだ。この取組みにおいても、スパッタ条件と輸送特性の関係に着目して研究を進めた。

4. 研究成果

(1) ルート 1 の取組み

アニールによる結晶化後の多結晶薄膜の抵抗率 ρ は、アモルファス薄膜成膜時の O_2 /(Ar+ O_2) 比（以下、 $f(\text{O}_2)$ ）に強く依存することがわかった。図 1 に示すように、低い $f(\text{O}_2)$ で作製したアモルファス薄膜から出発したときのみ、低い ρ が得られることがわかった。すなわち、還元されたアモルファス薄膜を準備し、それをさらに還元雰囲気アニールして結晶化させることが有効である。 $f(\text{O}_2)=0.05\%$ の時に、 $\rho=8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を得ることに成功した。スパッタ法を用いた多結晶薄膜で $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の抵抗を得たことは、実用に向けての大きな進歩である。しかし、実用的な透明導電体に要求される $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ とはまだ差が大きい。

この原因は、低 $f(\text{O}_2)$ で作製したアモルファスを結晶化させた場合には、結晶性が低くなるためである。そこで結晶性を改善するた

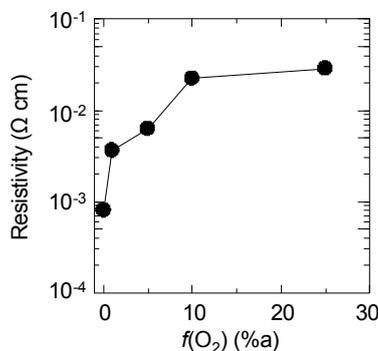


図 1 成膜時 $f(\text{O}_2)$ と結晶化後の抵抗率の関係

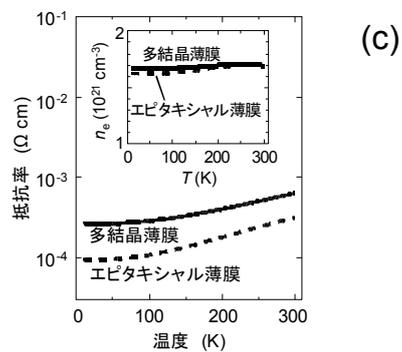
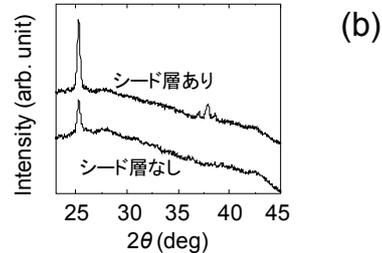


図 2 (a)積層型アモルファス前駆体の層構成、(b)シード層がある場合とない場合とで、結晶化後の X 線回折図形を比較したもの、(c)抵抗率の温度依存性をエピタキシャル薄膜と比較した図（図中の挿図はキャリア濃度を比較したもの）。

めに、2 層構成のアモルファス薄膜から出発することを試みた。具体的には、図 2(a)に示すように、まず、アニール後に高い結晶性の得られる高 $f(\text{O}_2)$ 条件でアモルファスを作製し（シード層）、その上に、低い ρ が得られる低 $f(\text{O}_2)$ 条件でアモルファス（トップ層）を作製する。この積層構造の薄膜をアニールすると図 2(b)に示すようにアニール後の結晶性が改善される。その結果、 ρ は大きく低下し、室温で $\rho=6.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を得ることに成功した。図 2(c)に示すように、エピタキシャル薄膜の ρ にかなり近い値を得ることができている。さらなる成膜条件の最適化によって、実用要求特性を満たすことができるまで到達した。

(2) ルート 2 の取組み

ルート 1 の取組みで得た知見は、低抵抗の TNO を作るには、「結晶性の良好な、強還元アナターゼを作る」ということに集約され

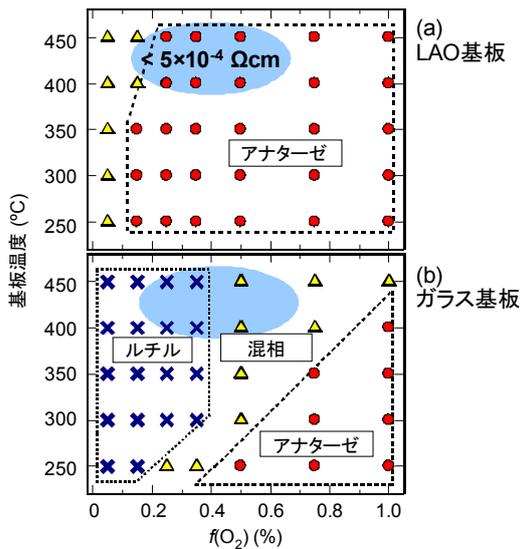


図3 $f(\text{O}_2)$ を横軸、基板温度を縦軸とした成長パラメータベースの挿図。(a)は $\text{LaAlO}_3(100)$ 上、(b)はガラス上に成膜した場合。

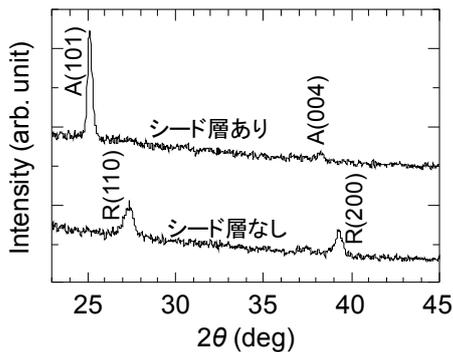


図4 シード層を形成した場合と形成していない場合とでX線回折図形を比較した図。図中、“A”はアナターゼ相からのピーク、“R”はルチル相からのピーク。

る。この知見をもとに、ルート2によって、高い電気伝導性のTNO多結晶薄膜をこころみた。

成膜パラメータ(酸素分圧 $f(\text{O}_2)$ と基板温度 T_s)ベースの相図を作成すると、ルート2によって強還元アナターゼをガラス上に成長させることが困難であることがわかった。それを図3に示す。図3(a)は、TNOとエピタキシャル関係がある $\text{LaAlO}_3(100)$ (以下、LAO)基板との相図であり、同図(b)がガラス上のそれである。これを見るとわかるとおり、LAO上では、エピタキシャル関係によって広い領域でアナターゼが得られている。その一方、ガラス上は、高い $f(\text{O}_2)$ と低い T_s のときだけしかアナターゼが得られない。とくに、LAO

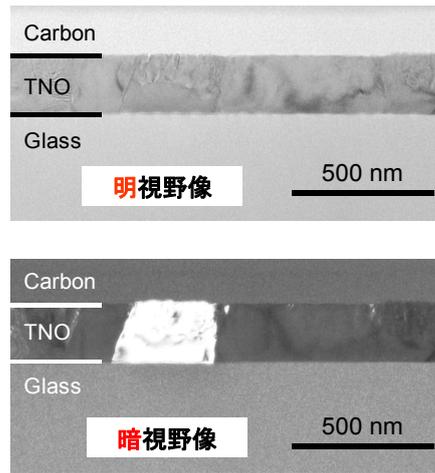


図5 シード層を用いて作製したTNO多結晶薄膜の断面透過電子顕微鏡写真。上:明視野像、下:暗視野像。

上で $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られる条件においては、ガラス上にアナターゼを成長させることができない。すなわち、エピタキシャル基板上では、強還元アナターゼが安定化されるために低い ρ が実現されているが、ガラス上ではエピタキシャル関係がないために、強還元アナターゼが安定化されないのである。

ガラス上にLAO同様の安定化作用を付与するために、図3(b)中のアナターゼが得られる条件($T_s=250^\circ\text{C}$ 、 $f(\text{O}_2)=1\%$)で薄いシード層を形成することを試みた。シード層の上に、ガラス直上ではアナターゼが得られないような低 $f(\text{O}_2)$ 条件でTNOを成膜しても、アナターゼ型のTNOが成長することがわかった(図4)。断面透過型電子顕微鏡観察の結果、薄膜/基板界面から表面まで、結晶の方位が揃っていることが確認できた(図5)。すなわち、強還元アナターゼ層が、シード層に対してエピタキシャル的な成長をしたために、アナターゼ型構造が安定化されたものと考えられる。その結果、 $\rho=1.1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ を有する多結晶薄膜を得ることができた。直接合成により $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 台の ρ を有する多結晶薄膜を初めて合成することに成功した。ルート2によって作製したサンプルと比べると、 ρ の値はやや大きいのが、よりシンプルな合成ルートで、導電性が高いTNO多結晶薄膜の合成に成功したことは、実用にむけた大きな一歩であり意義深いものといえる。

ここで得られた多結晶薄膜と、ルート1による多結晶薄膜、エピタキシャル薄膜の3つの輸送特性を比較してみる(図6)。まず抵抗率 ρ について見てみると、ルート1によって得られた薄膜の ρ が最も高いことがわかる。キャリア濃度 n_e に関しては、3つのサンプルについて大差はなく、高いNbの活性化率(>

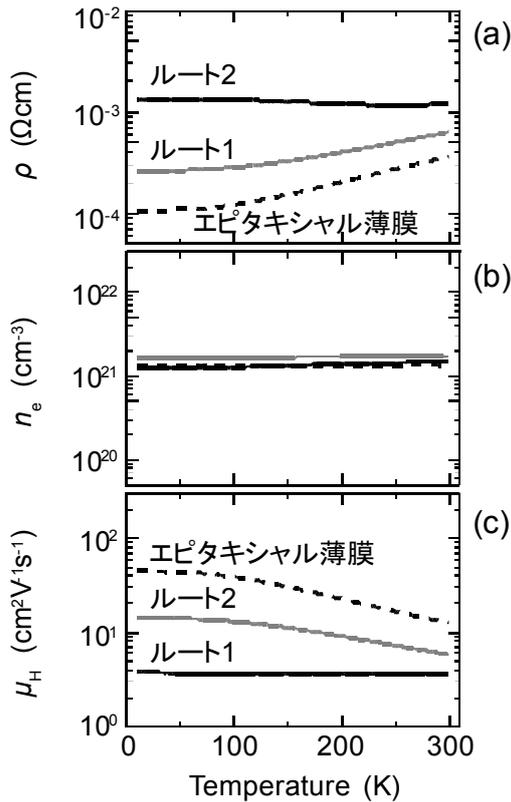


図6 各種作製法で成長させたTNO薄膜の輸送特性を比較した図。黒線と灰色線は、それぞれ、ルート1とルート2により作製した多結晶薄膜について、点線はスパッタ法により成長させたエピタキシャル薄膜のもの。

85%) に対応して、 $n_e = 1.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を示す。 n_e は温度に依存せず、典型的な縮退半導体の挙動を示している。一方、Hall 移動度 μ_H は作製法に強く依存する。この差が、本手法（ルート2）で作製したもっとも高い ρ を示す理由である。 μ_H の温度依存性に着目すると、ルート2で作製したサンプルは温度依存性をほとんど示さない。これは、結晶粒内に電子を散乱する静的な欠陥物（点欠陥やその複合体、または転位など）が多量に含まれていることを示唆している。今後の課題としては、この電子の散乱源となっている欠陥を特定し、その生成に対策を講じたプロセスの開発が必要になってくるであろう。

以上、本研究により、ルート1、2の両方でTiO₂系多結晶薄膜において透明導電性を実現することが可能になった。ここで開発した手法を更に最適化することにより、TiO₂系透明導電体の実用化も視野に入ってくるであろう。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Direct growth of transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ (TNO) polycrystalline films on glass", J. Appl. Phys. in-press、査読有
- ② N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada and T. Hasegawa, "Structural, electrical and optical properties of sputter-deposited Nb-doped TiO₂ (TNO) polycrystalline films", Thin Solid Films 516, 5754-5757 (2008)、査読有
- ③ N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Low-temperature Fabrication of Transparent Conducting Anatase Nb-doped TiO₂ Films by Sputtering", Appl. Phys. Express 1, 115001-1-115001-3 (2008)、査読有
- ④ T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, T. Hasegawa, "Transparent conducting properties of anatase Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ polycrystalline films on glass substrate", Thin Solid Films 516, 5750-5753 (2008)、査読有
- ⑤ T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, K. Hatabayashi, T. Shimada and T. Hasegawa, "Structural study of TiO₂-based transparent conducting films", J. Vac. Sci. Technol. A. 26, 1027-1029 (2008)、査読有
- ⑥ T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO₂", Appl. Phys. Express 1, 111203-1-111203-3 (2008)、査読有
- ⑦ T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa, "Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates", Thin Solid Films 517, 3106-3108 (2009)、査読有
- ⑧ 山田直臣、一杉太郎、長谷川哲也、「アナターゼ型TiO₂系透明導電体の新展開」、表面科学 29 卷 1 号 pp25-30 (2008)、査読有

- ⑨ 山田直臣、一杉太郎、長谷川哲也、「NbドーピングTiO₂ (TNO) 多結晶薄膜—ITO透明導電体の代替技術」金属 78 巻 1号 pp26-32 (2008)、査読有
- ⑩ 山田直臣、一杉太郎、長谷川哲也、「スパッタ法による二酸化チタン系透明導電膜の成膜技術と特性」J. Vac. Soc. Jpn. 51巻 9号 pp602-607 (2008)、査読有

[学会発表] (計12件)

- ① N. Yamada, T. Hitosugi, S. Nakao, J. Kasai, Y. Hirose, N. L. H. Hoang, T. Shimada and T. Hasegawa, “Growth of conductive Nb-doped anatase TiO₂ thin films on glass using seed layers”, 2008 Materials Research Society Fall Meeting, 2008年12月1日, ポストン
- ② Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada S. Konuma, and T. Hasegawa, “Large electron mass anisotropy in anatase Ti_{1-x}Nb_xO₂ transparent conductor”, 2008 Materials Research Society Fall Meeting, 2008年12月1日, ポストン
- ③ N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, “Low-temperature Fabrication of Transparent Conductive Polycrystalline Nb-doped TiO₂ by sputtering”, 2008 Materials Research Society Fall Meeting, 2008年12月1日, ポストン
- ④ T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Development of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass substrate”, 2nd International Symposium on Transparent Conductive Oxides, 2008年10月25日 Greece
- ⑤ 中尾祥一郎、一杉太郎、山田直臣、笠井淳平、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、「大気アニールによる低抵抗 Nb:TiO₂ 透明導電薄膜の作製」、2008年秋季第69回 応用物理学会学術講演会、2008年9月3日、中部大学(愛知県)
- ⑥ 中尾祥一郎、一杉太郎、山田直臣、笠井淳平、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、「Nb低濃度保護層によるNb:TiO₂薄膜の導電性の酸素雰囲気における熱耐性向上」、2008年秋季第69回 応用物理学会学術講演会、2008年9月3日、中部大学(愛知県)
- ⑦ 笠井淳平、一杉太郎、山田直臣、中尾祥一郎、廣瀬靖、島田敏宏、守山実希、長谷川哲也「スパッタ法による GaN(0001)

上へのアナターゼ型 Nb ドープ TiO₂ 透明導電膜の作製」、2008年秋季第69回 応用物理学会学術講演会、2008年9月3日、中部大学(愛知県)

- ⑧ T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Fabrication of TiO₂-based transparent conducting oxide on glass and polyimide substrates”, 7th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG7), 2008年6月15日 Netherlands
- ⑨ 山田直臣ほか、「低級酸化物ターゲットを用いた Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂(TNO)透明導電膜のスパッタ成膜」、2008年春季第55回 応用物理学関係連合講演会、2008年3月27日、日本大学(千葉県)
- ⑩ 木村賢一、一杉太郎、山田直臣、中尾祥一郎、ホァンゴク ラン フン、島田敏宏、長谷川哲也、「レーザー照射によるTiO₂系透明導電膜の結晶化」、2008年春季第55回 応用物理学関係連合講演会、2008年3月27日、日本大学(千葉県)
- ⑪ 中尾祥一郎、一杉太郎、山田直臣、笠井淳平、廣瀬靖、島田敏宏、長谷川哲也、「大気アニールによる多結晶 Nb:TiO₂ 透明導電薄膜の作製」、2008年春季第55回 応用物理学関係連合講演会、2008年3月27日、日本大学(千葉県)
- ⑫ 奥本高行、一杉太郎、廣瀬靖、中尾祥一郎、山田直臣、笠井淳平、島田敏弘、長谷川哲也、「シード層導入によるアナターゼ型 TiO₂ 薄膜のエピタキシャル成長」、2008年春季第55回 応用物理学関係連合講演会、2008年3月27日、日本大学(千葉県)

[その他]

ホームページ等

<http://www.newkast.or.jp/TNO/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 直臣 (YAMADA NAOOMI)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室透明機能材料グループ・研究員

研究者番号：50398575

(2) 研究分担者

なし ()

(3) 連携研究者

なし ()