

1. はじめに

今、透明導電体の研究は旬を迎えている。フラットパネルディスプレイの普及が急速に進みつつあり、環境への問題意識から太陽電池の高性能化は緊急を要している。さらに、白熱灯や蛍光灯による照明から白色ダイオードを用いた固体照明への流れも進んでおり、身の回りの照明はすべて白色ダイオードに置き換わりそうな勢いである。これらのデバイスに用いられているキーとなるコンポーネントが透明導電体であり、これなくして上記のデバイスの高性能化は望めない。

新透明導電体を開発する動機としては、インジウムを使わない材料でコストダウンを実現するということが主となっている。実際にはそれだけではなく、さらなる低抵抗化と高透過率が望まれており、それに加え材料の選択性や制御性も非常に大きな要素となる。材料の選択性とは、広く用いられている ITO や SnO₂ 系透明導電体以外の材料系から応用に応じて材料を選べるということである。種々の透明導電体の中から、仕事関数やバンドギャップ、屈折率などが最適な透明導電体を選ぶことができ、その応用範囲が広がることになる。したがって、新しい透明導電体の開発は必須といえよう。さらに、それら材料の物性値(仕事関数、バンドギャップ、屈折率、電気抵抗、磁性)をドーピングや別の手法によって制御できることも望ましい。

本稿では我々が開発を進めているアナターゼ型 Nb ドープ二酸化チタン薄膜(Ti_{1-x}Nb_xO₂: TNO)の透明導電性を紹介する^{1),2),3)}。二酸化チタンは古くから実用化され、さまざまな研究が進んでいる材料であるが、アナターゼ型に限ると、その電気特性については報告が驚くほど少ない。我々はアナターゼ型二酸化チタン薄膜に Nb を少量ドーピングすると、 $2.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を実現でき、非常に高い透過率を有することを見出した。エピタキシャル薄膜での結果であるが、TNO の有する潜在能力を示すもので、今後大面積化に向けた研究が期待される。

アナターゼ型は二酸化チタンの準安定相の一つである。バンドギャップが 3.2eV⁴⁾のワイドギャップ半導体であり、可視光に透明である。結晶中の TiO₆ 八面体構造に着目すると、最安定相のルチル型は、一つの八面体につき 2 箇所のみが稜共有(残りは点共有)するのに対し、アナターゼ型は 4 つ稜を共有し(図 1 参照)、電気伝導性には有利であろうと思われる。実際、アナターゼ型の伝導帯有効質量は約 $1 m_0$ ⁵⁾ と報告されており、ルチル型(約 $20 m_0$ ⁶⁾) と比べて小さい。Ti⁴⁺のサイトに Nb⁵⁺を置換することができれば、通常の半導体のドーピングのメカニズムにより、電子を伝導帯に一つ供給することができると考えられる。6 配位の Ti⁴⁺と Nb⁵⁺のイオン

半径はそれぞれ 0.0605 nm と 0.064 nm と非常に近いことから⁷⁾、高い結晶性を維持しつつドーピングをすることができ、低抵抗が期待できる。

本 TNO 系の非常に興味深い点は、その伝導電子が d 電子という点である。ITO や SnO_2 、 ZnO 系では、異方性の小さい s 電子が伝導電子となっているのに対し、TNO では異方性の大きい d 電子が担っており、伝導機構は非常に興味深い。以下、TNO の輸送特性と光学特性を説明する。

2. 薄膜の構造

パルスレーザー蒸着(PLD)法により SrTiO_3 (100) 基板の上に $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 薄膜 (TNO: $x = 0-0.2$) をエピタキシャル成長した⁸⁾。膜厚は 40 nm 程度である。図 2 に、ノンドープ($x = 0$)、および $x = 0.03$ の試料より得られた XRD 回折パターンを示す。 SrTiO_3 基板とアナターゼ型の(004)、(008)のピークのみが認められ、単相薄膜が成長している。図 3 に、 a 軸長、 c 軸長、および単位格子体積 V の Nb ドープ量依存性を示す。いずれも Nb ドープ量に伴ってほぼ線形に変化しているため、少なくとも $x = 0.2$ までは Nb が Ti 位置に固溶していることが期待できる。Nb⁵⁺ のイオン半径は Ti⁴⁺ のそれよりも若干大きいため、格子定数に影響を及ぼしていると思われる。また、断面 TEM 観察からは、薄膜中に Nb の析出が見られないことから、非常に結晶性の高い薄膜が得られていると結論できる。

3. 電気特性

室温における電気抵抗率 ρ 、キャリア濃度 n_e 、および Hall 移動度 μ_H を図 4 に示す。ノンドープ($x = 0$)は 10^{-1} Ωcm 台と高抵抗率を示すが、Nb ドープによって劇的に抵抗率は減少し、 $x = 0.06$ 付近で極小($2-3 \times 10^{-4}$ Ωcm)となる。この値は ITO の典型値($1-3 \times 10^{-4}$ Ωcm)に匹敵し、TNO が良い導電体であることが分かった。

キャリア濃度(図 4(b))は、 $x < 0.06$ まではドーピングした Nb 量に近い値を示し、添加した Nb の 90%が活性化していることがわかった。非常に高い活性化率であり、この高い活性化率が、TNO における低抵抗の鍵を握っている。しかし、 $x > 0.06$ ではイオン化効率は漸減し、 $x = 0.1$ においては約 80 %となることから、一部の Nb は 4 価として存在し、キャリア濃度増加には寄与していないと考えられる。温度依存性を測定したところ、キャリア濃度は温度に依存せずほぼ一定であることから、TNO が縮退半導体であることがわかった。したがって、 $\text{Ti}3d$ 軌道からなる伝導帯直下に Nb $4d$ 不純物バンドが形成され、図 5 に示すようなバンド描像が。

最適ドーピング量($x = 0.06$)におけるホール移動度は約 20 cm^2/Vs 程度であり、こ

れは典型的な ITO($\rho = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}$, $n_e = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\mu_H = 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)⁹⁾の移動度の半分の値である。それにもかかわらず、抵抗率が ITO に匹敵するのは、Nb が非常に高い活性化率でキャリアを放出するからである。実際にキャリア濃度を比較すると、TNO 系は大きな値を有している。最適なドーピング量は、キャリア濃度の増加、すなわちドーピングした Nb 原子の活性化率と、Nb ドーピングによる不純物散乱によって決まっている。 $x = 0.06$ においては Nb の活性化率が高く、不純物散乱による移動度の低下をカバーしている。

4. 光学特性

以上より $x = 0.06$ において ITO に匹敵する低抵抗が得られることがわかった。では、透過率はどうであろうか。本研究では、光学的な透明性は内部透過率(反射による効果を差し引いた、媒体内における純粋な透過量)によって評価した¹⁾。透過率、表面反射率、裏面反射率の実測値をフレネル方程式を用いて解析し、薄膜自体の屈折率と消衰係数を求め、Lambert-Beer の法則より内部透過率を求めた。

図 6(a)に、膜厚 40 nm における内部透過率の波長依存性を示す。 $x \leq 0.06$ の試料では可視光領域(波長 400–800 nm)で 95%以上と高い透過率を示す。しかし、 x の増加と共に、赤色および赤外領域の透過率が系統的に減少する傾向が見られた。この理由を調べるために吸光率の波長依存性(図 7)を測定し、その極大となる波長(プラズマ周波数)を調べたところ、Nb ドーピングを進めると低波長領域に移動する。したがって、キャリア濃度増加によってプラズマ端が可視光領域に向かって移動し、その影響によって赤外領域の透過率が減少すると説明できる。透過率はキャリア濃度によって支配されており、これらのメカニズムは ITO において見られているものと同様である¹⁰⁾。

5. おわりに

以上の結果から、Nb をドーピングしたアナターゼ型 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ 薄膜 (TNO) が透明導電体であることが示された。特に最適ドーピング量($0.03 \leq x \leq 0.06$)では、電気抵抗率、透過率共に ITO に匹敵する値を持つ。発光素子等のような単結晶薄膜を必要とするものに限れば、TCO としての応用がすぐにも期待できる。本稿ではエピタキシャル薄膜に焦点を絞っているが、ガラス上に PLD 法を用いて成長した薄膜においても $1 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$ を実現していることを付記しておく。Ti は地球上に豊富に存在するため(クラーク数は 10 番目)、環境負荷も小さい。本研究が、透明導電体の基礎/応用研究を活性化し、環境/性能両方面において優れた材料開発につながれば幸いである。

¹ Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005)

² Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, G. Kinoda, K. Inaba, T. Shimada and T. Hasegawa, *Thin Solid Films* **496**, 157 (2006).

³ T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1063 (2005).

⁴ H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, *Solid State Commun.* **23**, 161 (1977).

⁵ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).

⁶ H. P. R. Frederikse, *J. Appl. Phys.* **32**, 2211 (1961).

⁷ R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).

⁸ 蒸着時の基板温度は 550 °C、酸素分圧は 1×10^{-5} Torr とした。KrF エキシマーレーザー(波長 248 nm)を光源として用い、繰り返し周波数は 2 Hz、エネルギー密度は 1-2 J/cm²・shot とした。ターゲットは TiO₂ (99.9 %)と Nb₂O₅ または Ta₂O₅(99.99 %)の混合粉末を加圧成形し、1200°C 下で 12 時間焼成したものをを用いた。

作成した薄膜は X 線回折法 (XRD) によって結晶構造の同定を行い、その結果から面内(*ab* 面)、面間(*c* 軸)の格子定数を決定した。さらに、断面透過電子顕微鏡 (TEM)観察を行い、結晶性の評価を行った。電気抵抗測定、Hall 効果測定は通常の六端子法により行った。光学的性質(透過率、表面反射率及び裏面反射率)に関しては、可視光周辺(400-2000 nm)では通常分光器を、赤外領域(2000-4000 nm)ではフーリエ変換赤外分光器を、それぞれ用いて測定した。

⁹ Y. Shigesato, D. C. Paine and T. E. Haynes, *J. Appl. Phys.* **73**, 3805 (1993).

¹⁰ 透明導電膜の技術; オーム社.

Figure Caption

図 1 (a) アナターゼ型二酸化チタンの結晶構造。

b) Ti 原子の周りに酸素が 6 配位した八面体の様子。

図 2 X 線回折の結果。

図 3 X 線回折より得られた a 軸長、c 軸長、V 体積の組成依存性。

図 4 (a) 抵抗率、(b) キャリア濃度 n_e 、(c) ホール移動度 μ_H

図 5 $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ (TNO)系のバンドの描像。

図 6 内部透過率の組成依存性。

図 7 吸収率の波長依存性。極大になる波長がプラズマ周波数に対応する波長である。

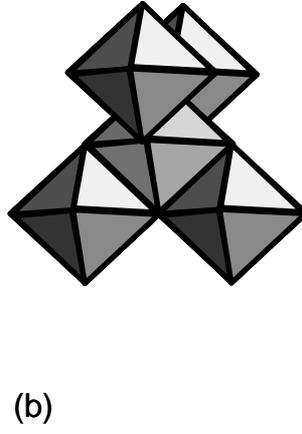
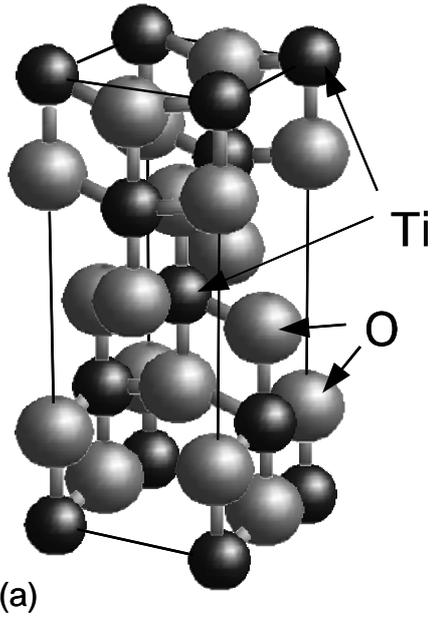


图 1

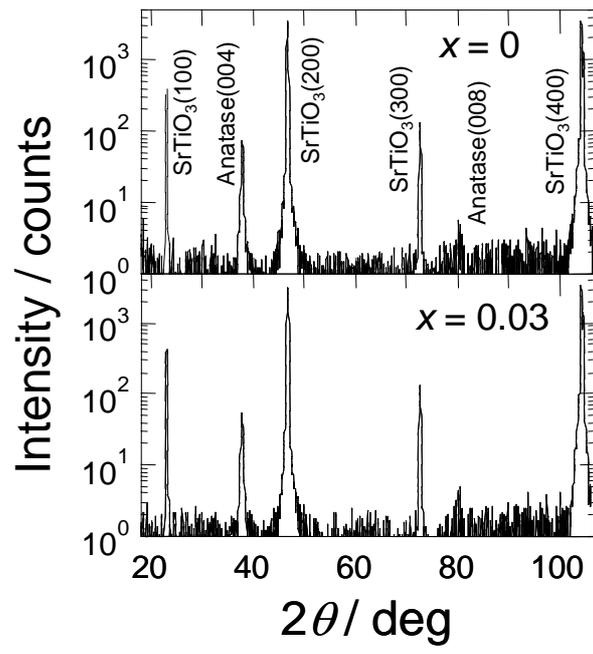


图 2

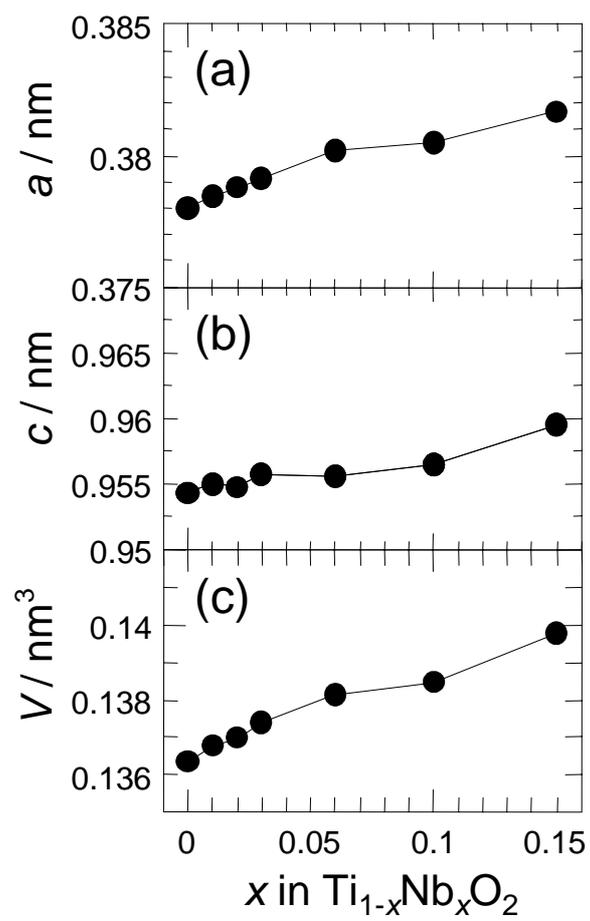


图 3

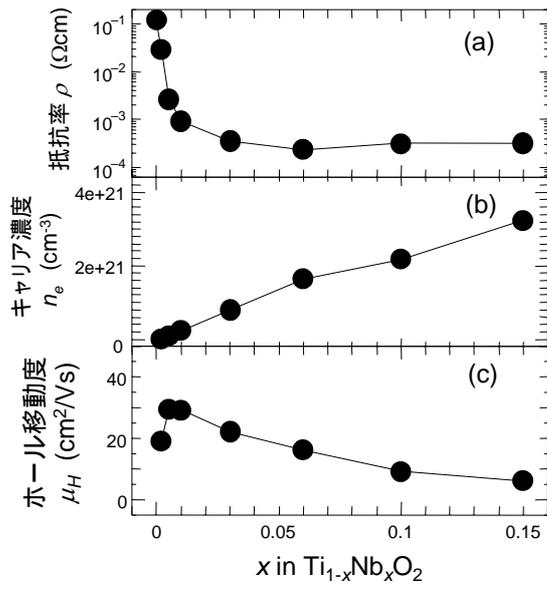


図 4

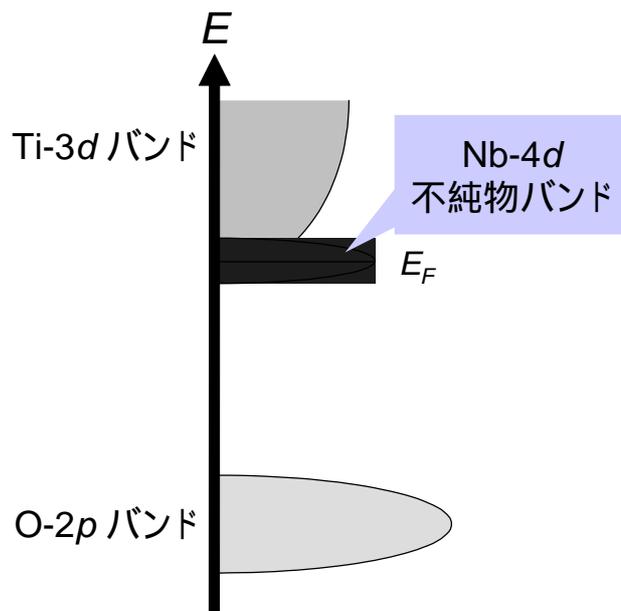


図 5

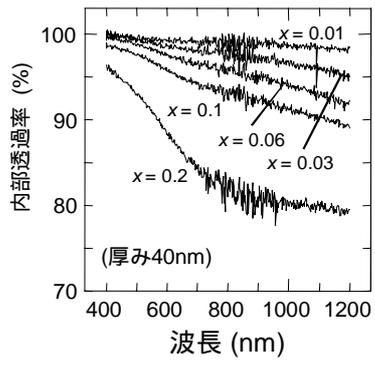


図 6

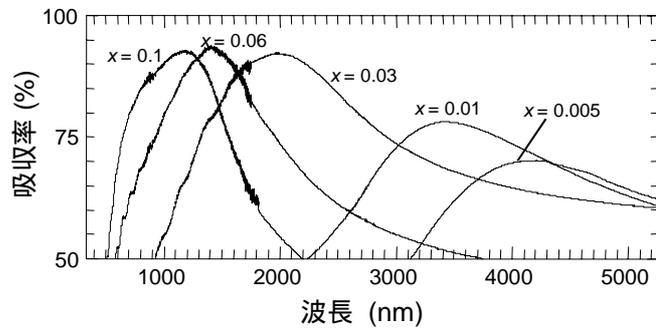


図 7