22) T. Ishida, et al：Thin solid Films, 281-282, 228（1996）
23) H. S. Randhawa, et al：Thin solid Films, 83, 267（1981）
24) J.Kane, W.Kane：J.Electrochem.Soc., 123, 270～277（1976）
25) K.J.Button, D.G.Fonstad and W.Dreybradt：Phys.Rev., B4, 4539（1971）
26) M. Marezio：Acta Cryst., 20, 723（1966）
27) B. Randolt：Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, 7 bl 64, Springer-Verlag（1975）
28) Nadaud et al.：J.Solid State Chem.135,1988
29) I. A. Rauf：J. Appl. Phys., 79, 4057（1996）
30) H. Odaka, S. Iwata, N.Taga, S. Ohnishi, Y Kaneta and Y. Sigesato：Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5551（1997）
31) A.K. Kulkarni and S. A. Knicerbocker：private communication. S. A. Knickerbocker, Ph. D dissertation, Michigan Tech. Univ.（1995）
32) S. Noguchi, M. MIzuhashi and H. Sakata：Res. Rept. Asahi Glass, 28, 299（1976）
33) L. A. Ryabova, V.S. Salun and I. A. Serbinor：Transparent Conductive Films of In_2O_3：Sn Prepared by the Pyrolysis Method, Thin Solid Films, 92, 3247-332（1982）
34) E. Kawamata and K. Oshima：Transparent Conducting In_2O_3 Films Prepared by Thermal Decomposition of $InCl_3$, Jpn. J. Appl. Phys., 18, 1, 205-206（1976）
35) T. Minami, et al：Appl Phys. Lett., 41, 958（1982）
36) T. Minami, et al：Jpn. J. Appl Phys., 24, L781（1985）
37) K. Ellmer and R. Wendt：Surface and Coatings Technology 93, 21-26（1997）
38) J. Song, I-J. Park and K-H. Yoon：J.Korean Phys. Soc., 29, 219-224（1996）
39) 磯野、佐藤、他：ディスプレイ用低抵抗 SnO_2 系薄膜形成に関する研究、Mate 2006
40) 磯野、佐藤、他：Highly conductive SnO_2 thin films for flat panel displays, Journal of the SID, 2007.2
41) 三原、佐藤、外：ディスプレイ用低抵抗 SnO_2 系薄膜形成に関する研究、Mate 2007
42) Y.Mihara, R.Sato, etc.：Ta doped SnO_2 Thin Films for Plasma Display Panels,SID Poster Session, SID 2007.International Symposium
43) 三井金属 KK：カタログデータ、2007
44) R.Usui,R.Satoh,etc.：Advanced Application of Direct Laser Process on SnO_2 Thin Film for FPDs, SID 2007.International Symposium
45) 村上浩一：レーザーアブレーションの物理と応用「2. レーザー光と固体の相互作用」、J. Plasma Fusion Res. Vol.79、No.10（2003）、1035-1042

第６章

TiO_2 系透明導電体

はじめに

アナターゼ型 Nb ドープ TiO_2（$Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$：TNO）エピタキシャル薄膜は低い抵抗率と高い可視光透過率を有し、ITO に匹敵する透明導電性を示す。この TiO_2 系透明導電体は、化学的安定性や高屈折率など ITO とは異なる特徴があり、透明導電体の新たな用途を開拓する可能性がある。また、In の供給に不安がある中、ITO 代替材料の有力候補となりうる。本稿では、ガラス上の TNO 多結晶薄膜の透明導電性とその成膜技術を紹介する。現時点では、ガラス上において抵抗率 $5x10^{-4}$ Ωcm、可視光透過率 60-80% を達成しており、ITO に迫る値を示している。

1　新透明導電体への期待

ITO は高い透明導電性や低温成膜が可能であるなど、様々な点で優れた透明導電体であり、幅広く用いられている。技術面ではすでに確立しているように思える ITO だが、透明導電膜が各種デバイスへ適用されるにともない、新たな課題が浮かび上がっている。

- 様々なデバイスに対応するため、多様な性能（仕事関数、バンドギャップ、屈折率、機械的なフレキシビリティ、抵抗率や光学特性）や耐プロセス特性が要求されている。
- ITO の主原料である In（インジウム）は希少金属であり、近年の消費量の急激な拡大により、In の枯渇が懸念されている[1,2]。

可視光透明性と高電気伝導性は相反する物理現象であり、この両者を併せ持つ物質は数少なく、透明導電材料の選択範囲が乏しいのが実情である。このような背景から新透明導電材料への期待が高まっており、ITO の物性制御や代替材料開発が活発化している。近年、TiO_2 系[3,4] や $12CaO \cdot 7Al_2O_3$（C12A7）系[7] 透明導電膜が見出され、今後の展開が期待されている。TiO_2 系透明導電体に関して、表 1 に現在までの主な報告をまとめた。

表 1　アナターゼ型 $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$ 透明導電体の特性のまとめ

結晶構造	アナターゼ	アナターゼ	アナターゼ
成膜方法	PLD	PLD	スパッタ
基板	$SrTiO_3$ $LaAlO_3$	ガラス	ガラス
結晶状態	エピタキシャル薄膜	多結晶薄膜	多結晶薄膜
抵抗率	1.6×10^{-4} Ωcm	4.5×10^{-4} Ωcm	6.8×10^{-4} Ωcm
参考文献	3), 4), 5), 6)	15), 16)	17), 18)

2 Nb ドープ TiO_2 透明導電体の基礎物性

二酸化チタン（TiO_2）は工業用材料として、すでに我々の生活に欠かせないものとなっている。TiO_2 の高屈折率を利用した白色塗料や、紫外線吸収能力を活用した日焼け止めは広く使われており[8]、さらに近年、光触媒効果や超親水性の実用化が進んでいる[9]。エレクトロニクス材料としての研究開発も活発化しており、ゲート絶縁膜や透明強磁性体[10]、さらに抵抗変化メモリー用材料[11,12]としての応用が検討されている。Ti は地球上に豊富に存在し（地殻中の元素存在度：第10位）、安価かつ安定に供給することが可能である。さらに、TiO_2 は毒性が少なく、環境に優しいという特徴を有している。

TiO_2 は複数の結晶構造をとり得るが、実用上重要な結晶型はアナターゼ型 TiO_2（$a=b=0.3782$ nm, $c=0.9502$nm、図 1(a)）とルチル型 TiO_2（$a=b=0.4584$nm, $c=0.2953$nm）である（今後それぞれ、アナターゼ、ルチルと呼ぶ）[13]。TiO_6 八面体構造に着目すると、アナターゼは 4 つの稜を、ルチルは 2 つの稜を共有して八面体がネットワークを作っていると理解できる（図 1(b)）。

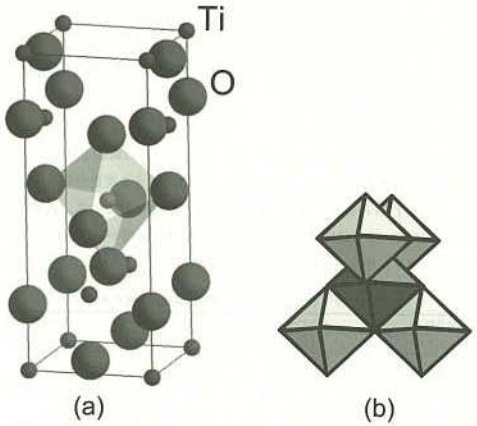


図 1 (a) アナターゼ型 TiO_2 の結晶構造。小さな丸が Ti 原子、大きな丸が酸素原子である。
(b) アナターゼ型 TiO_2 の TiO_6 八面体の配置。一つの八面体につき、4 つの稜を共有している。

アナターゼはバンドギャップ 3.2 eV のワイドギャップ半導体であり、可視光に対して透明である[14]。多くの酸化物と同様、H_2 や CO_2 雰囲気下で還元アニールすると酸素欠損が生じ、非化学量論組成（$TiO_{2-\delta}$）となる。酸素欠損により固体中にキャリア電子が生成し、電気伝導に寄与する。しかし、酸素欠損はバンドギャップ中に準位を形成し、透明性は低下する。したがって、透明性を維持しつつ電気伝導性を上げるためには、不純物ドーピングによってキャリア電子を導入する必要がある。

この考え方に基づきアナターゼエピタキシャル薄膜に Nb をドーピングしていくと、非金属—金属転移を起こし、$Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$（TNO）において室温で抵抗率 $2.1 \times 10^{-4}\,\Omega$cm を示す。このとき、透明性は維持され、透明導電体としてよい性質を示す。酸化物に特有の問題として、上述の非化学量論組成も物性に大きな影響を及ぼす。実際に、薄膜内の酸素量によって絶縁体にも金属的にもなりうる。したがって、TNO 薄膜内の酸素欠損量を精密にコントロールすることが必須となる。

物性面からみた TNO 透明導電体の大きな特徴は、その高い屈折率と化学的安定性である。これらの性質は ITO をはじめとする他の透明導電体に見られず、TNO ならではの応用開拓が期待できる。TiO_2 はもともと屈折率が高いことが特徴であり、TNO においても 550nm 付近で 2.4-2.5 と、ITO の 2 程度に比べ、高い値を示す。したがって、屈折率マッチングによる反射防止効果も期待できる。

TiO_2 が高い屈折率を有していることからわかるように、TiO_2 は高い誘電率が特徴である。この高誘電率が透明導電性に大きな影響を与えている。例えば、不純物の影響が高誘電率のおかげで遮蔽され（Thomas-Fermi 遮蔽）、Nb をドーピングしてもそれほど大きな電子散乱要因とはならない。このため、高濃度ドーピングながら、ある程度の移動度を維持できる。光学特性に関しても高誘電率が有利に働く。TiO_2 系透明導電体のキャリア濃度は容易に 10^{21}cm^{-3} 台となり、ITO よりも数倍から一桁大きな値を示す。そのため、プラズマ波長は短波長にシフトするはずであるが、この高誘電率が功を奏し、プラズマ波長が長波長側に押し戻され、可視光領域において透明性が確保できる。この考え方からいくと、ルチルでも透明導電性が発現しそうだが、この金属的状態はアナターゼにのみに観察され、現状ではルチルでは発現させることに成功していない。ルチルは誘電率が高いが、Nb の不純物準位が深く、縮退しないようである。したがって、アナターゼにおいて適切なドーパントが存在することも透明導電性発現の鍵となっている。

電気伝導に関して、ITO, SnO_2 や ZnO 透明導電体は s 電子を伝導電子としているが、TNO の場合は d 電子が伝導電子となっており、際立った特徴がある。TNO における高い電気伝導メカニズムについては未だ不明な点が多く、今後の解明が期待される。

3　ガラス上の TNO 透明導電膜作製技術

ガラス上において低抵抗多結晶薄膜を得るには、アモルファスから結晶化する手法が簡便である[15,16]。PLD 法、スパッタ法ともにノンアルカリガラス上にアモルファス TNO 薄膜をまず成膜し、その後還元雰囲気（水素 1 気圧）でアニールして結晶化する。PLD 法で室温において作製したアモルファス薄膜を還元アニールした場合の結果を図 2 に示す。アニール後はアナターゼ(101)の X 線回折ピークのみが認められ、単相アナターゼ多結晶薄膜になっている（図 2 (a)）。抵抗率の変化は劇的であり、アモルファス薄膜では 130 Ωcm だが、アニールによって約 6 桁減少し、300 K において 5.4×10^{4} Ωcm となる。アモルファス薄膜を堆積するときの酸素分圧を最適化すると、室温で 4.6×10^{4} Ωcm を示す薄膜も得られる。この抵抗率は、ITO や ZnO 系の典型値の 2 倍程度である。ガラス上でこの値が実現できたことは、今後の展開を大いに期待させる。

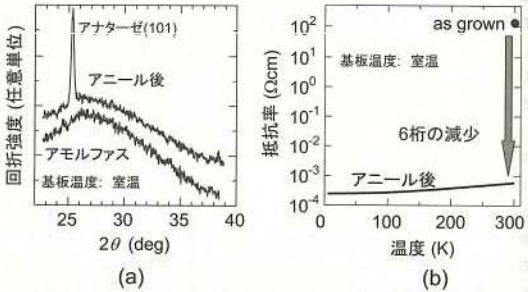


図 2　基板温度を室温にして、パルスレーザーデポジション（PLD）法により成膜したアモルファス $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$（TNO）薄膜と、それを還元アニールした後の (a) XRD パターンと (b) 電気抵抗率 ρ の温度依存性。

結晶化温度を正確に知るため、真空アニールしながら抵抗率の測定を行った（図 3 (a)）。アニール開始直後はアモルファスであるため半導体的な温度依存性を示す。そして 320-350℃付近で急激に抵抗率が減少し、その後、温度上昇とともに抵抗率が増大し、金属的な振る舞いになる。この急激な温度低下が結晶化に対応していることが X 線回折から確認された。アニール時間は 5 分程度でも良く（図 3 (b)）、スループットの高い生産も期待できる。

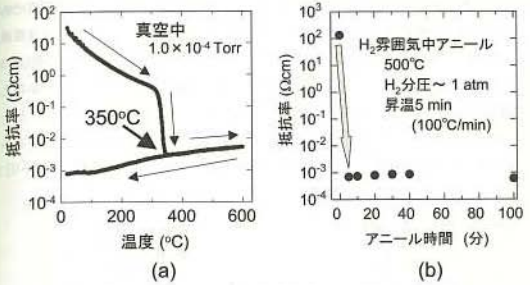
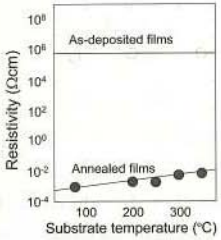


図 3 (a) 基板温度を室温にして、パルスレーザーデポジション（PLD）法により成膜したアモルファス $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$（TNO）薄膜のアニール時の抵抗率。抵抗率が急激に低下する部分で結晶化がおき、金属的な物性になることがわかる。(b)　アニール時間と抵抗率の関係。

以上の手法をスパッタ法により作製したアモルファス薄膜に適用した結果、ガラス上の多結晶薄膜において抵抗率 9×10^{4} Ωcm が実現した[17,18]。金属ターゲット（Ti：Nb のモル比 94：6）を用い、DC マグネトロンスパッタ法でアモルファス薄膜を作製し、その後、1×10^{5} Pa の水素ガス中で 500℃、1 時間アニールして多結晶 TNO 膜を作製した。スパッタ装置はキャノンアネルバ製 E-200、背圧は 5×10^{4} Pa である。2 インチターゲットを用い、基板ターゲット間距離は 75 mm とした。Ar と O_2 ガスを合わせて 1 Pa とし、その他の成膜条件を図 4 に示す。以降、この装置を用いた成膜技術について述べる。



ターゲット	Ti-Nb (Nb:6 at%)合金
放電方式	DCマグネトロン
ターゲット印加電力	180 W
マグネトロン磁場強度	1000 G
酸素量	$O_2/(Ar+O_2)$: 7.5～20 %
スパッタ圧力	1.0 Pa

図 4　スパッタ成膜したアモルファス TNO 薄膜の抵抗率と還元アニール後の抵抗率。様々な基板温度において抵抗率を測定している。また、成膜条件も記した。

多結晶 TNO 透明導電薄膜の抵抗率は、アモルファス薄膜の成膜条件に非常に敏感である。特に成膜中の基板温度と酸素分圧を制御することが必要となる。図 4 にアモルファス薄膜成膜時の基板温度（T_s）とアニール後の抵抗率の関係を示す。T_s が室温（注：室温に基板を放置しているが、成膜中に 70-90℃になっている）に近づくほど抵抗率が下がることがわかる。様々な T_s とアニール後の X 線回折パターンから（図 5）、T_s を下げるにしたがって、アナターゼ（004）ピークが大きくなり、配向性が変わっていることがわかる。この抵抗率の低下は結晶性と相関があるようであるが、配向性と抵抗率の相関については系統的な実験結果が得られておらず、未だ不明である。

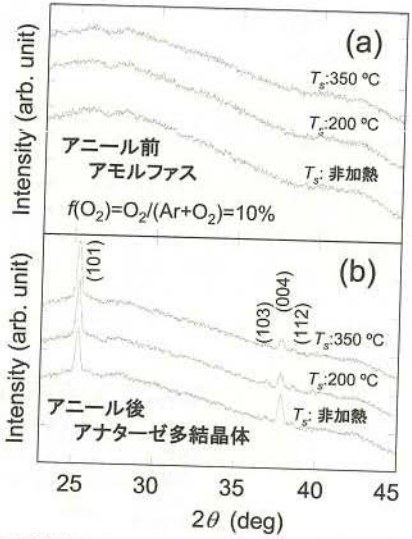


図 5　スパッタ成膜した(a)アモルファス TNO 薄膜と(b)還元アニール後の X 線回折パターン

基板温度に加え、アモルファス薄膜を作製するときの酸素分圧制御も非常に重要である。図 6(a) に抵抗率のアモルファス薄膜作製時の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧はアルゴンガスと酸素ガスの流量比 $f(O_2)=O_2/(Ar+O_2)$ で定義した。$f(O_2)<10\%$ では金属 Ti 薄膜となってしまうため

（メタルモード）、$f(O_2)\geqq 10\%$ の領域で薄膜を作製した。その結果、低 $f(O_2)$ ほど低抵抗率となることから、還元気味のアナターゼの重要性が示唆される。この抵抗率の低下はキャリア濃度と移動度が大きくなることによる（図 6 (b) (c)）。最も還元雰囲気で作製した（$f(O_2)=10\%$）の試料では、アニール後に 9×10^{-4} Ωcm を示している。

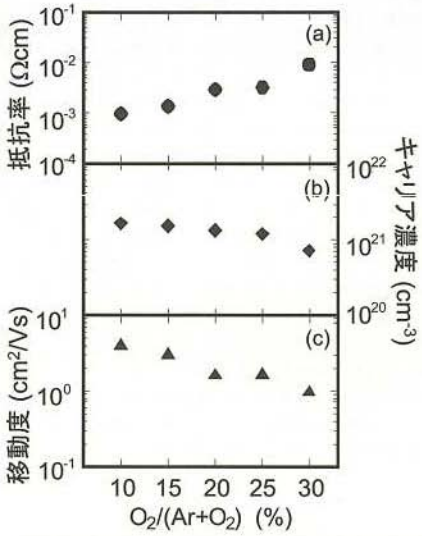


図 6　多結晶 TNO 薄膜の輸送特性とアモルファス薄膜作製時の酸素分圧との相関。
(a) 抵抗率、(b) キャリア濃度、(c) 移動度。

低抵抗化した薄膜は非常に高いキャリア濃度（$>10^{21}$ cm^{-3}）を示す。T_s= 室温、$f(O_2)=10\%$ で成膜した試料では $n_e=1.7\times10^{21}$ cm^{-3} と見積もられ、ドーピングした Nb 原子の 90% 近くが伝導帯に電子を一つ放出している計算となる。この高キャリア濃度は TNO 系に特徴的な現象であり、ITO では Sn ドーパントの 50% 程度しか活性化しないことが知られている。アナターゼの場合、酸素欠損量が増加するとルチルやマグネリ相に変化してしまうため[10]、酸素欠損のみでは

$10^{21}cm^{-3}$ 台のキャリアを供給することは不可能である。したがって、TNO 薄膜の伝導キャリアはほぼ Nb ドーパントから供給されていると考えられる。これは、酸素欠損によるキャリア生成の寄与が大きいとされる ITO とは異なる点である。

上述のように高いキャリア濃度が実現していることから、アモルファスから結晶化する際に Nb が TiO_2 多結晶体に取り込まれ、Ti サイトに固溶していると結論できる。すなわち、ドーピングした Nb は結晶化する際に粒界に吐き出されるのではなく、アナターゼ結晶内に取り込まれる。Nb はアナターゼ型 TiO_2 に非常に固溶しやすく、ナノ微粒子においても固溶することが知られている[20]。

さらに低い抵抗率を実現するためには、移動度を向上させる必要がある。$f(O_2)$ を小さくしていくと、キャリア濃度は Nb 活性化率 90% と上限に近い値で飽和するのに対し、移動度は $f(O_2)$ =30% の 1.0 cm^2/Vs から、$f(O_2)$ =10% では 3.9 cm^2/Vs と単調に増加している。PLD でアモルファスを作製して結晶化した薄膜[15] とエピタキシャル薄膜[3] の移動度（室温）はそれぞれ、8.0 cm^2/Vs と 16 cm^2/Vs 程度であるので、スパッタ法による薄膜はまだ向上の余地がある。したがって、移動度をより大きくすることができれば、さらなる低抵抗が見込める。

スパッタ法による薄膜は、PLD 法で作製した場合に比べて移動度が低く、抵抗率が高い。この原因を探るため、多結晶薄膜の断面透過電子顕微鏡（TEM）観察を行った。その結果、PLD 法で作製した薄膜は膜質が均一であるのに対し、スパッタ法で作製した薄膜は不均一であることがわかった。図 7 に比較するように、スパッタ法による薄膜内では強いむらが観察される。この不均一性は電子散乱に寄与し、移動度低下もたらすだろう。さらに、この不均一性により、アニール時に薄膜内の様々な場所から核生成するため、結晶粒が小さくなり、粒界散乱の寄与が増えているとも考えられる。偏光顕微鏡観察からスパッタ成膜した薄膜の結晶粒が非常に小さいこともわかっており、結晶粒を大きくするプロセスの開発は重要である。

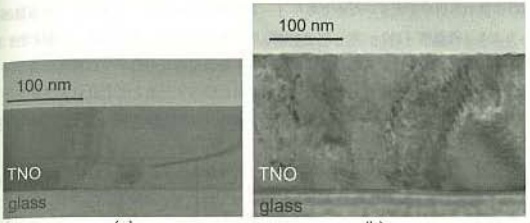


図 7　(a) PLD でアモルファス薄膜（T_s= 室温）を作製し、還元アニール（水素雰囲気、500℃）した多結晶 TNO 薄膜の断面透過電子顕微鏡（TEM）像

(b) スパッタでアモルファス薄膜（T_s= 室温）を作製し、還元アニール（水素雰囲気、500℃）した多結晶 TNO 薄膜の断面透過電子顕微鏡（TEM）像

PLD 法とスパッタ法でこのような差が生じる理由は未だ明確ではない。PLD 法は酸素分圧、すなわち全圧が 1×10^{-4} Torr の雰囲気で作製しているのに対し、スパッタ法では 1Pa の雰囲気であるので、不純物が多い可能性がある。また、スパッタ特有の課題である Ar イオンによる薄膜へのダメージや原子の運動エネルギーが関係している可能性がある。PLD との差を見極め、良質な薄膜の作製が今後の課題である。

以上、アモルファスから結晶化する際に抵抗率が劇的に減少し、アナターゼ TNO 薄膜が非常に高い電気伝導性を示すことを紹介した。1.3×10^{-4} Pa（1×10^{-3} Torr）の真空アニールによっても ρ は減少するが、水素雰囲気下でのアニールに比べ、抵抗率は 2 倍程度高い。水素アニールと真空アニールの差は単に還元力の差と考えられ、過剰酸素の除去が重要だと推測される[21]。水素原子がルチル内でキャリア生成要因になるという報告[22] があるが、SIMS（二次イオン質量分析）測定を行ったところ、TNO 薄膜中に水素原子の存在は確認できなかった。酸化雰囲気でアニールすると電気抵抗率が高くなることから[23]、現時点では固体内へ酸素原子の拡散を防ぐことが還元雰囲気の役割であると考えられる。

4　光学的特性

図 8 にガラス上に作製した TNO 薄膜（膜厚 140 nm）の結晶化後の光学特性を示す。アニール後の低抵抗薄膜では、60-80% の可視光透過率 T を示す。透過率や反射率 R の振動は光の干渉によるものである。反射率は 10%-40% であり、ITO に比べると大きな値である。この高い反射

率は TNO 薄膜の屈折率が大きいためであり（～2.4@ 波長 500 nm）、透過率が下がる原因となっている。しかし、吸収率（100 − T − R）は 10% 以下と低いため、透明性は十分確保できている。TNO 薄膜の屈折率が高く、ガラス上では薄膜内の干渉効果のため色がついて見えるというデメリットとなるが、TNO 薄膜に接する薄膜 / 基板と屈折率のマッチングが良いアプリケーションであれば、透過率が上がるというメリットが生じる。

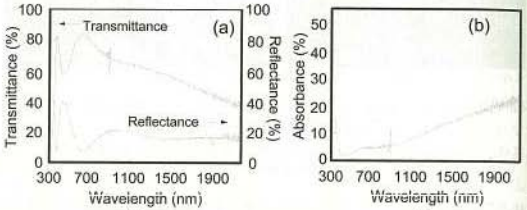


図 8　TNO 透明導電薄膜（抵抗率 9.5×10^{-4} Ωcm, キャリア濃度 1.7×10^{21} cm^{-3}, 移動度 3.9 cm^2/Vs）の透過率 T および反射率 R の波長依存性（T_s= 室温、膜厚 140 nm）。(b) 吸収率 A（=100 − T − R）の波長依存性（T_s= 室温）。

5　ITO, ZnO との比較

従来の透明導電体（ITO、ZnO、SnO_2 系）と比較して、TiO_2 の立ち位置を確認する。ガラス上の電気伝導性という観点では、ITO、ZnO は 2×10^{-4} Ωcm 程度を達成しており、TiO_2（4.6×10^{-4} Ωcm）は現状ではおよばない。しかし、若い材料である TiO_2 系は最低抵抗率をいまだ更新中であり、今後さらに下がる可能性がある。

化学的安定性に関しては、応用に際して有利にも不利にもなりうる。まず大きな特徴として酸や塩基に強いことが挙げられる。これはエッチングが難しいということにもつながり、今後エッチング技術の開発が重要となる。そして、還元雰囲気に対する耐性が非常に強いことも特徴である。水素 1 気圧、500℃に一時間放置しても、抵抗値は変化しない。この条件下では ITO 薄膜は還元されて白濁化し、密着性も悪くなって非常に高抵抗になってしまう。これら TiO_2 系の特徴により、デバイス作製プロセスの自由度が増し、新規応用分野へ展開できる可能性がある。

ITO や ZnO の魅力はその成膜の容易さである。特に ITO はアモルファスでも透明導電性を示し、その応用範囲を広げている。またゾルゲル法など液相から作製することも可能であり、最近では微粒子にしてインク化する試みもある[24, 25]。TiO_2 系に関しては安価な成膜プロセスの開発

が今後の課題である。

今後、仕事関数、硬度、密着性や熱処理による特性変化など、ITO との違いをきっちり評価を進めていく必要がある。

6　おわりに：TiO_2 系透明導電体の将来展望

TiO_2 系透明導電体は初めての報告からいまだ 3 年しか経過しておらず、新しい材料である。抵抗率の最低値は記録が日々更新される状態であり、ITO や ZnO 系透明導電体の研究は 20 年以上の研究の蓄積があることを考えると、TiO_2 系透明導電体はこれからが楽しみな材料である。ガラス上においても、抵抗率 4.6×10^{-4} Ωcm、可視光透過率 60-80% がすでに確認されたことは、実用化に向けて朗報である。ITO を代替する応用だけではなく、TiO_2 系ならではの特徴を活かした応用を考えることが重要である。

実用化に向けた取り組みは進展してきているが、その物性についてはいまだ不明な点も多い。例えば、酸素欠損と Nb 活性化の関係、スパッタ薄膜の場合の最適ドーピング量、アニールに対する耐性、より低い温度での結晶化技術、エッチング技術など、研究題材は豊富である。今後、多くの研究者が本材料に取り組み、実用化への展開が促進されることを期待したい。

参考文献

1) NEDO 平成 17 年度成果報告書 05002114-0, 05002115-0
2) 物質・材料研究機構（NIMS）からもレポートが公表されている。http://www.nims.go.jp/jpn/news/press/press178.html
3) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 86, 252101 (2005)
4) 一杉太郎、長谷川哲也 "Ti 系酸化物" 透明導電膜の技術（改訂 2 版）オーム社 (2007)
5) 古林 寛、一杉 太郎、日本物理学会誌、61, 589-593 (2006)
6) 一杉太郎、古林寛、長谷川哲也、真空 50、111 (2007)
7) M. Miyakawa, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 90, 182105 (2007)
8) 清野学、"酸化チタン－物性と応用技術"、技報堂出版、(1991)
9) K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 8269 (2005)
10) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma, *Science*, 291, 534 (2001)
11) K. M. Kim, B. J. Choi, D. S. Jeong, C. S. Hwang, and S. Han, *Appl. Phys. Lett.* 89, 162912 (2006)
12) M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya,

Appl. Phys. Lett. 89., 223509 (2006)
13) U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 33 (2003)
14) H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, *Solid State Commun.*, **23**, 161 (1977)
15) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* 90, 212106 (2007)
16) 一杉太郎、植田敦希、長谷川哲也、日本セラミックス協会誌（セラミックス）42, 32 (2007)
17) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 5275 (2007)
18) 山田直臣、一杉太郎、長谷川哲也、表面科学 掲載予定
19) Y. Yamada, H. Toyosaki, A. Tsukazaki, T. Fukumura, K. Tamura, Y. Segawa, K. Nakajima, T. Aoyama, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.*, 96, 1 (2004)
20) R. Bouchet, A. Weibel, P. Knauth, G. Mountjoy, and A. V. Chadwick, *Chem.Mater.*, 15, 4996 (2003)
21) T. Hitosugi in publication
22) J. W. DeFord and O. W. Johnson: *J. Appl. Phys.* 54, 889 (1983)
23) 一杉太郎、山田直臣、長谷川哲也、表面技術 2007 年 12 月号掲載予定
24) T. G. Carreno, M. P. Morales, and C. J. Serma, *Mater. Lett.* 43, 97 (2000)
25) http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20060914/121165/

第７章

タンタル系薄膜・誘電体 / 金属積層化による透明導電膜