

## 第12節 シード層を用いた高品質アナターゼ型TiO<sub>2</sub>透明導電膜の作製

東北大学, KAST 一杉 太郎

ガラス基板上に高品質なTiO<sub>2</sub>系透明導電体を成膜する技術について述べる。シード層の導入が鍵となり、300℃の真空アニールで低抵抗薄膜(6.8×10<sup>-4</sup> Ωcm)を得ることに成功した。本技術は透明導電体のみならず、高品質薄膜を得る手法としてTiO<sub>2</sub>以外の様々な材料において有効であると思われるので、読者の参考になることを期待している。

### はじめに

機能性薄膜を作製する場合、薄膜中の各種欠陥を制御して、機能を最大限引き出すことが重要である。基板上に異種薄膜を結晶成長するヘテロエピタキシャル成長では、格子不整合と熱膨張係数差が薄膜結晶性を決める鍵を握っている。これらの影響を最小限に抑える技術としてバッファ層の導入が知られ、基板上に最初にバッファ層を堆積し、その上に目的の薄膜を堆積することにより(図1)、高品質な薄膜を実現することができる。実際に、GaNはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上に低温バッファ層を介してヘテロエピタキシャル成長させる事によって、はじめて高品質結晶を得ることが可能になった<sup>1)</sup>。また、近年、p型ZnO競争が激化しているなか、バッファ層を最適化したZnO薄膜においてp型伝導が実現した<sup>2)</sup>。このように、バッファ層技術は薄膜の高機能化に向けて、非常に重要な技術となっている。このバッファ層は、高品質な薄膜を得るための種となることからシード層と呼ばれることもある。

本稿で紹介する事例は、ガラス上にシード層を堆積し、高品質なNbドープアナターゼTiO<sub>2</sub>透明導電膜を得る手法である。この薄膜は、透明導電体として広く用いられているITOやSnO<sub>2</sub>に匹敵する透明導電性を示し<sup>3,5)</sup>、次世代の透明導電体として期待されている。TiO<sub>2</sub>は安価かつ安定に供給することが可能であり、毒性が少なく環境に優しい材料という特徴もある。

NbドープアナターゼTiO<sub>2</sub>実用化の大きな課題は、ガラス上にいかに高品質なアナターゼを成長するかという点である。シード層を用いない薄膜、すなわち単層薄膜でも10<sup>-4</sup> Ωcm台を得ることができるが、シード層を導入して二層薄膜にすることにより、6.8×10<sup>-4</sup> Ωcmを示す薄膜が得られる。このシード層はアナターゼ構造を安定化させ、薄膜の結晶性を向上させる。

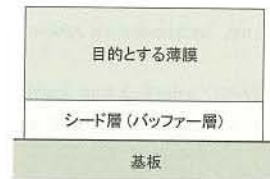


図1 バッファ層(シード層)を挿入した薄膜の構成図

また、より均一な薄膜を得ることが可能となる。本技術は、光触媒技術<sup>6)</sup>へも展開できる可能性もあり、さらに他の化合物の薄膜成長にも展開できるのではないかと考えている。

### 1. アナターゼTiO<sub>2</sub>透明導電体

二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)はその光学特性が目ざされ、古くから実用化されてきた<sup>7)</sup>。ルチル、アナターゼと呼ばれる2種類の結晶構造が実用面では重要であり、それぞれ異なる物性を有している。このように、化学組成は同一であるが、結晶構造が異なる物質群を“多形(polytype)”と呼ぶ。アナターゼとルチルの結晶構造を、図2(a)と(b)に示す。結晶構造を理解するにはTiO<sub>6</sub>八面体を考えたと理解しやすい。図2(c)に示すように、アナターゼではTiO<sub>6</sub>八面体の4つの稜(八面体の辺)を共有してネットワークを作っている。一方、ルチルではc軸方向には八面体の稜を共有して連なっているが、a, b軸方向には八面体の頂点を共有して広がっている(図2(d))。

2種類の多形のうち、バルク状態ではルチルが最安定構造であり、アナターゼは準安定構造である。したがって、アナターゼを高温にするとルチルへ変化してしまう。ルチルは大型単結晶を得ることが容易なことから、典型的な遷移金属酸化物として古くから多くの物性研究対象となっている。一方、アナターゼは準安定構造であることから大型単結晶を得ることが難しく、1990年代にスイスのLevyらが化学輸送法によって単結晶育成に成功し、その物性がようやく明らかになってきた。ただし、微粒子や薄膜であればアナターゼも容易に作れることから、光触媒研究ではアナターゼ、ルチルともに1970年代から研究が精力的に進められている。

我々は、アナターゼTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜が室温において抵抗率2.3×10<sup>-4</sup> Ωcm、内部透過率(反射による効果をさし引いた媒体内における純粋な透過量)は可視光領域で97%以上と、ITOに匹敵する値を示すことを見いだした。ルチルでは低抵抗にならないことから、この薄膜の実用化に向けて、準安定相であるアナターゼをいかにガラス上に作るか、という点が課題となる。研究を進めていくと、ガラス上において10<sup>-4</sup> Ωcm台のアナターゼTiO<sub>2</sub>薄膜を得る

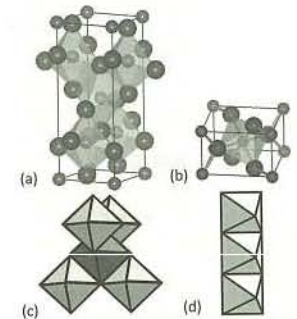


図2 (a) アナターゼ、(b) ルチルTiO<sub>2</sub>の結晶構造。大きな球が酸素、小さな球がチタンである。(c) TiO<sub>6</sub>八面体を一単位としたときの、TiO<sub>6</sub>八面体の並び。アナターゼでは4つの稜(辺)を共有している。(d) ルチルの場合、一方向には稜を共有しているが、他の二方向には頂点共有してネットワークを形成している。

には、アモルファスから結晶化するプロセスが有効であることを見出した<sup>8,11)</sup>。まず、スパッタ法やPLD法によりガラス上(コーニング1737)にアモルファス $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 薄膜を堆積する。このとき、基板温度を室温にして(基板を無加熱で)成膜することが重要である。スパッタ法で作製したアモルファス薄膜は室温で約 $100 \text{ } \Omega\text{cm}$ と高抵抗を示すが、 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ 程度でアニールするとアナターゼ型に結晶化して抵抗率は5桁減少し、 $9.5 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ となる。アニールは、酸素が存在しないよう、真空雰囲気下で行うことが必要である。以下、さらなる低抵抗化を目指してシード層を導入するに至った経緯とその結果を記す。

## 2. 結晶構造制御

低抵抗薄膜に向けて、どのような薄膜を作ればよいのかという点をまずはっきりさせよう。結論から言うと、酸素欠損を多量に含むNbドーパアナターゼ $\text{TiO}_2$ 薄膜である。これを如実にあらわす実験を紹介する。図3に、 $\text{LaAlO}_3(100)$ 上とガラス上へ、基板温度 $400^\circ\text{C}$ を保ち、酸素流量比 $f(\text{O}_2) = \text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2) = 0.35\%$ の条件で同時にスパッタ成膜した試料のX線回折パターンを示す。 $\text{LaAlO}_3$ 上ではアナターゼ型Nbドーパ $\text{TiO}_2$ がエピタキシャル成長しており<sup>12)</sup>、抵抗率 $4.5 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}$ という低い値が得られる。それに対し、ガラス上ではルチル型多結晶薄膜が生成し、エピタキシャル薄膜と比較すると約2桁高い抵抗率( $5 \times 10^2 \text{ } \Omega\text{cm}$ )を示す。ガラス上で抵抗率が高くなるのは、電気伝導に不利なルチル型構造になることが原因である。

一般に、還元雰囲気(酸素が少なく、酸素欠損を生じやすい領域)ではルチルが生成し、酸素が多い雰囲気(酸素欠損を生じにくい雰囲気)で成膜するとアナターゼが得られる(図4)。それを踏まえると、図3の実験条件では本来ならルチルが生成するほどの還元雰囲気であるが、 $\text{LaAlO}_3$ 基板を用いた場合、基板の拘束力(エピタキシャル成長の力)によってルチル型構造になるのを防ぎ、酸素欠損を多く含んだアナターゼ型構造が実現できていると考えられる。その結果、 $\text{LaAlO}_3$ 基板では低抵抗薄膜が得られると理解できる。

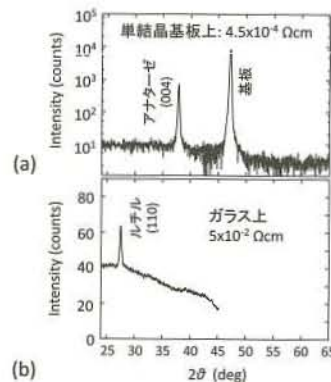


図3 スパッタ法で $\text{TiO}_2$ 薄膜を $\text{LaAlO}_3$ 基板とガラス基板上に同時に作ったときの薄膜のX線回折パターン。作製条件はLSAT上で低抵抗薄膜が得られる条件である(ターゲット $\text{Ti}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 、基板温度 $650^\circ\text{C}$ 、酸素分圧 $1 \times 10^{-5}$  Torr)。エピタキシャル薄膜はアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 透明導電体になるが、ガラス上ではルチルが形成され、その抵抗値は高い。

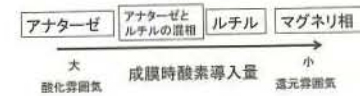


図4 成膜時の酸素雰囲気による $\text{TiO}_2$ の結晶構造の変化を示す概念図

以上より、低抵抗薄膜を得るためには、ガラス上で酸素欠損を多く含むアナターゼ $\text{TiO}_2$ をいかに成膜するかが開発の焦点となる。そこで、スパッタ成膜時の酸素導入量を減らしていき、抵抗率の $f(\text{O}_2)$ 依存性を細かく調べた。実験は、還元アニールした $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ をターゲットとして、RFマグネトロンスパッタ法で基板温度を加熱せずにアモルファス薄膜をまず作製し、その後、 $500^\circ\text{C}$ で真空アニールして結晶化した。スパッタ圧力を $1 \text{ Pa}$ としている。その結果、 $f(\text{O}_2)$ が小さいほど抵抗率が低くなることがわかった(図5(a))。また、X線回折測定により、結晶性を評価したところ、 $f(\text{O}_2) = 5\%$ ではアナターゼの回折強度が強く結晶性が良いが、 $f(\text{O}_2) = 0\%$ では回折強度が弱く、酸素導入量を減らしていくほど、結晶性が悪くなることが明らかとなった。より還元されたターゲットを用い、 $f(\text{O}_2) = 0\%$ の条件で成膜を行うと、ルチルが生成するだろう。以上よりわかったことをまとめると低抵抗を得るために $f(\text{O}_2)$ を小さくしていくと結晶性が悪くなってしまいうことである。

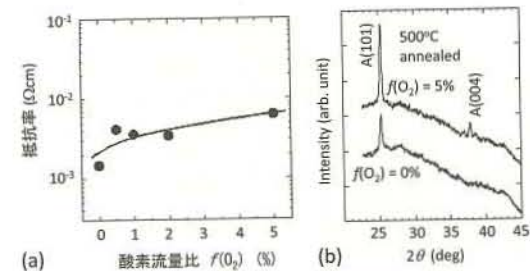


図5 (a) 抵抗率の $f(\text{O}_2)$ 依存性 (b)  $f(\text{O}_2) = 5\%$  および $0\%$ の試料のX線回折測定結果。A(101)とA(004)はアナターゼ(101)と(004)面からの回折ピークをあらわす

ここで二つ、実験上の注意点を述べる。一点目は、上記の $f(\text{O}_2)$ はターゲットに含まれる酸素量に強く依存するという点である。ターゲットを酸素欠損を多く含む状態にしておかねば、薄膜中に酸素欠損を導入することができない。したがって、あらかじめターゲットを還元処理することが必要である。我々が用いているターゲットは黒色であり、若干金属光沢を示している。酸素欠損が多いターゲットから $f(\text{O}_2) = 0\%$ の条件で成膜すると、図4からわかるように、ルチルが生成する場合もある。本稿で述べる実験に使用したターゲットは、 $f(\text{O}_2) = 0\%$ としたときに、ルチルがでぎざにぎざアナターゼができる量の酸素欠損を含んでいる。

もう一つの注意点は、全圧1 Paに対し、導入酸素量は0.1%のオーダーで制御しなければならず、スパッタ装置の背圧に近い領域であるということである。すなわち、酸素分圧に換算すると $10^4 \sim 10^3$  Paとなり、これは背圧が高いスパッタ装置では制御しきれないということである。我々のスパッタ装置では、背圧が $1 \times 10^4$  Pa程度になるようリークチェックを徹底し、高真空を保つようメンテナンスしている。

### 3. シード層の導入

低抵抗化に向けての課題は、酸素欠損を導入する目的で還元雰囲気下においてTiO<sub>2</sub>薄膜を作製すると、ガラス上ではアナターゼの結晶性が悪くなってしまうことである。もし、酸素欠損が多い $f(O_2) = 0\%$ の条件で、結晶性が良いアナターゼが得られれば、エピタキシャル薄膜上のアナターゼ薄膜と同様に、低抵抗薄膜が得られると期待できる。したがって、ガラス表面にアナターゼの結晶性を向上させる要素を追加すれば、低抵抗アナターゼ型多結晶薄膜が実現できると考えられる。このような機能をガラス表面に持たせるにはどうしたらよいであろうか？

容易に思いつく解としては、LaAlO<sub>3</sub>やSrTiO<sub>3</sub>など、アナターゼがエピタキシャル成長できる物質をガラス上に成膜しておくということである。しかし、これら酸化物をガラス上に結晶軸を配向して成膜することはきわめて難しい上、LaやSrを含む三元化合物を扱うのは実用上得策ではない。そこで、ガラス上にまずシード層となる結晶性の高いアナターゼ( $f(O_2) = 5\%$ )を形成し、その上に酸素欠損を多く含んだアナターゼ( $f(O_2) = 0\%$ )を形成する手法を考えた。このシード層が、エピタキシャル薄膜に見られるような拘束力を持ち、アナターゼの結晶性を向上させることを期待した。その後の研究から、上の層には $f(O_2) = 0.05\%$ が適していることがわかっている。

図6にシード層を導入した二層薄膜の構造を示す。図5(b)で結晶性がよいことを示した酸化層( $f(O_2) = 5\%$ )をシード層とし、その上に $f(O_2) = 0.05\%$ のアモルファス薄膜を形成した。この薄膜はスパッタチャンバー内で連続して成膜しており、30 nm程度シード層を堆積した後酸素分圧を変え、還元層を約170 nm堆積した。成膜後、水素(約1 atm)または真空雰囲気下( $2 \times 10^2$  Pa)、500℃において60分間の還元アニールを行い、結晶化させた。ここで、500℃までの昇温時間は5分間であった。

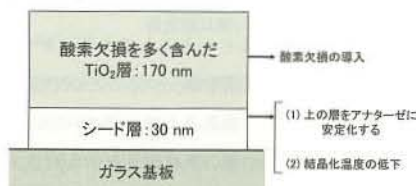


図6 シード層を導入した二層薄膜の構造と各層の役割

二層構成にした結果、X線回折のアナ

ターゼ(101)ピークの強度が増し、結晶性が良くなることが確認された(図7(a))。そして、抵抗率は $1.5 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ (シード層無し)から $8 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ (シード層有り)にまで低下し、この二層構成は非常に効果があることがわかった(図7(b))。シード層導入により、キャリア濃度と移動度の両方が向上し、低抵抗化している。Tiメタルターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタ法により作製した多結晶薄膜は抵抗率 $9 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ と報告されており<sup>13,14)</sup>、それよりも低い抵抗値を実現することが可能となった。

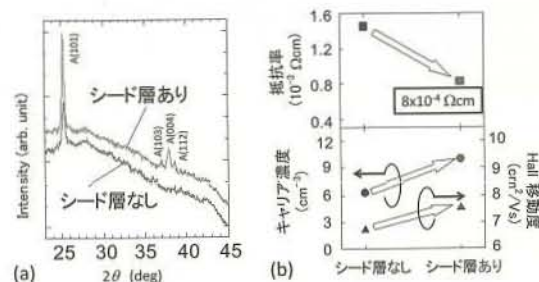


図7 (a) シード層を導入した薄膜と導入していない薄膜のX線回折測定結果 (b) シード層を導入した薄膜と導入していない薄膜における、抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度(カラーの図は巻頭ページ参照)

上記は熱交換ガスとして導入した水素雰囲気中での結果であるが、水素ガスを用いるのはプロセス上、好ましくない。そこで、真空雰囲気中でアニールを行ったところ、低抵抗薄膜が得られることがわかった。図8に様々なアニール温度における多結晶薄膜の抵抗率を示す。水素雰囲気と真空雰囲気のどちらでも300 - 400℃では同程度の抵抗を示し、300℃の真空アニールで $8 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ となる。現在のところ、最低の抵抗値は、水素アニール温度を400℃としたときの $6.8 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ である。このように、低温プロセス(300℃)が実現し、ポリイミドやアルカリガラスを基板とすることが可能となった。それぞれの基板上では、 $1.9 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ 、 $7 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ を示す透明導電膜が得られている。

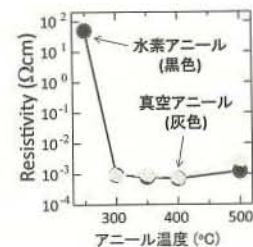


図8 水素アニールと真空アニールについて、アニール温度と抵抗率の関係 300-400℃では真空アニールでも $10^4 \Omega \text{ cm}$ 台が実現している

このシード層の導入により、薄膜内の結晶組織構造も改善されている。図9にシード層を導入している薄膜としない薄膜について断面透過電子顕微鏡像を示す。シード層が無い薄膜では強いむらが見られ、不均一であることがわかる(図9(a))。一方、シード層を導入した

場合、むらは少なくなり、より均一な薄膜に近づいた(図9(b))。均一な薄膜は電子輸送にとっては非常に重要であることが考えられ、今後、シード層の最適化を進めれば、さらなる低抵抗を実現できると考えている。

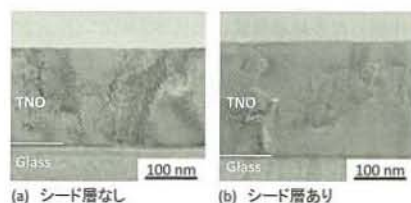


図9 (a) シード層なし多結晶TNO薄膜の断面透過電子顕微鏡(TEM)像 (b) シード層あり(二層薄膜)の多結晶TNO薄膜の断面透過電子顕微鏡(TEM)像

### おわりに

アナターゼTiO<sub>2</sub>薄膜の結晶性をシード層によって向上し、透明導電体を得る手法を紹介した。この手法はTiO<sub>2</sub>系透明導電体の作製に限られるのではなく、光触媒用薄膜や、他の材料系にも適用できると考えられる。その後の研究によって、このシード層にはアナターゼ構造の安定化と結晶性向上に加え、アモルファスから結晶化するときの結晶化温度を低下させるという役割もあることがわかり、低温プロセスへの道も切り開かれた。ここではアモルファスから結晶化する手法を紹介したが、直接ガラス上に多結晶薄膜を作製するプロセスでもシード層導入による低抵抗化が可能である。

TiO<sub>2</sub>系透明導電体はガラス上において10<sup>4</sup> Ωcm台を示し<sup>15,16)</sup>、実用化が考えられる段階に入ってきている。現在ではプロセス温度は最高300℃で十分であり、真空アニールで低抵抗薄膜を得ることができる。今後、TiO<sub>2</sub>ならではの応用を探していくことが肝要である。数多くの研究者がTiO<sub>2</sub>系透明導電膜に取り組み、材料開発が進展することを期待する。

本稿でまとめた結果は、東京大学 理学系研究科 長谷川哲也教授、神奈川科学技術アカデミー(KAST) 山田直臣研究員、東京大学 理学系研究科の学生N. H. L. Huongさんとの共同研究です。御礼申し上げます。また、NEDOと文部科学省・元素戦略プロジェクトからの支援に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) III族窒化物半導体, 赤崎, 菅野, 西永, 神谷, 原島著, 培風館.
- 2) Tsukazaki *et al.*, Nature Mater. 4, 42 (2005). ワイドギャップ半導体光・電子デバイス 長谷川 文夫, 吉川 明彦, 高橋 清, 森北出版.
- 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) 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).
- 5) 一杉太郎, 長谷川哲也, 真空50, 111 (2007).
- 6) K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 44, 8269 (2005).
- 7) 清野学, “酸化チタン-物性と応用技術”, 技報堂出版, (1991).
- 8) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. 90, 212106 (2007).
- 9) T. Hitosugi, A. Ueda, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 46, L86 (2007).
- 10) 一杉太郎, 植田敦希, 長谷川哲也, セラミックス 42, 32 (2007).
- 11) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, Jpn. J. Appl. Phys. 46, 5275 (2007).
- 12) LaAlO<sub>3</sub>やSrTiO<sub>3</sub>, LSAT [(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>03</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>07</sub>]などの(100)単結晶基板を用いるとアナターゼTiO<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜を作ることができる。また、c面やr面Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いるとルチルTiO<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜を得ることができる。
- 13) 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也, 表面科学29, 25 (2008).
- 14) 一杉太郎, 山田直臣, 長谷川哲也, 表面技術58, 798 (2007).
- 15) 山田直臣, 一杉太郎, ホァンゴクランフン, 長谷川哲也, 金属78, 26 (2008).
- 16) “透明導電膜の新展開Ⅲ”シーエムシー 2008年.