

表面技術

Journal of The Surface Finishing Society of Japan

特集 これからの表面処理

HYGIEX 58(12)699-868(2007)

12
DECEMBER
2007 Vol.58

社団法人 表面技術協会
The Surface Finishing Society of Japan

TiO₂系透明導電体のスパッタ成膜技術

一杉 太郎***, 山田 直臣**, 長谷川哲也***

*東京大学 大学院理学系研究科(〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1)

**神奈川県科学技術アカデミー(KAST)(〒214-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1)

Sputter Deposition of TiO₂-Based Transparent Conducting Oxide

Taro HITOSUGI***, Naoomi YAMADA** and Tetsuya HASEGAWA***

*School of Science, The University of Tokyo(7-3-1, Hongou, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033)

**Kanagawa Academy of Science and Technology(KAST)(3-2-1, Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213-0012)

Keywords : Titanium Dioxide, Transparent Conducting Film, Anatase, Transparent Conducting Oxide

1. はじめに

固体物質において、可視光に対する透明性と電気伝導性は、相反する物性である。代表的な透明材料としてガラスやダイヤモンドが挙げられる。これら物質はバンドギャップが大きいため可視光透明性を有するが、絶縁体である。一方、高電気伝導性物質の代表である金属は、自由電子と光の相互作用により可視光を反射し、金属光沢を示す。このことからわかるように、可視光透明性と高電気伝導性を同時に達成することは一般に難しく、両者が絶妙にバランスした物質でのみ透明導電性が発現する。現実の物質設計においては、可視光に透明なワイドギャップ半導体にキャリア電子を導入し、透明性と電気伝導性を両立させる。

この透明導電薄膜はオプトエレクトロニクスデバイスの基幹材料であり¹⁾、フラットパネルディスプレイや太陽電池、青色/白色発光ダイオードにおいて、透明電極として重要な役割を果たしている。その材料としては、優良な透明導電性やデバイス作製プロセスへの適合性から、SnドープIn₂O₃(ITO)が主に用いられている。ITOは、アモルファス状態においても低抵抗を示し、また多彩な手法で合成でき、かつ低温成長も可能である。フラットパネルディスプレイ用途として、3m角程度の大面積ガラス上に薄膜形成する技術も確立している。しかし、基礎的な物理や化学は未解明な点が多く、最近でもさまざまな論文が発表されている^{2),3)}。

応用技術面ではすでに確立しているように思える透明導電膜技術だが、近年、以下に示すようなさまざまな要求が生じており、新透明導電材料の開発が活発化している。

(1) 利用範囲の拡大：オプトエレクトロニクスデバイスの発展にともない、透明導電膜の活用範囲が広がっている。有機ELディスプレイや色素増感太陽電池などはその例である。したがって、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る。また、透明導電薄膜に強磁性な

どの新たな機能を与えることができれば、新規光デバイスの実現が可能となる。

(2) インジウム資源の枯渇：ITOの主原料であるIn(インジウム)は希少金属である。近年の消費量の急増により、Inの安定供給への不安が叫ばれている⁴⁾。

我々の研究グループでは、アナターゼ型NbドープTiO₂(Ti_{1-x}Nb_xO₂:TNO)透明導電体の可能性に着目し、実用化に向けた研究を進めている⁵⁾。TNOのエピタキシャル薄膜は低い抵抗率($\rho \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)と高い可視光透過率を有し、ITOに匹敵する透明導電体である^{6)~8)}。TiO₂を母材とした透明導電体が開発されれば、新しいアプリケーションの開拓とともに、ITO代替材料の有力候補となりうる。本稿では、ガラス上に成膜したTNO多結晶薄膜の透明導電性とその成膜技術について紹介する。現時点では、室温において抵抗率 $4.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率60-80%を達成しており^{9),10)}、ITOに迫る値を示している。

2. TiO₂の基礎物性

二酸化チタン(TiO₂)は工業用材料として、我々の生活に欠かせないものとなっている。可視光透明性と高屈折率を利用した白色塗料や光学薄膜、紫外線吸収能力を活用した日焼け止めなどがその利用例である¹¹⁾。また、近年、光触媒や超親水材料としての実用範囲が広がっている¹²⁾。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、透明導電体の他にゲート絶縁膜や透明強磁性体¹³⁾、さらに抵抗変化メモリー材料^{14),15)}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、TiO₂は毒性が低い、環境に優しいという特徴を有している。したがって、今後ますます新機能が開拓され、実用範囲の広がりが期待される。

TiO₂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TiO₂($a=b=0.3782 \text{ nm}$, $c=0.9502 \text{ nm}$, 図1(a))とルチル型TiO₂($a=b=0.4584 \text{ nm}$, $c=0.2953$

nm)である(今後それぞれ、アナターゼ、ルチルと呼ぶ)¹⁶⁾。この二つの結晶構造はTiO₆八面体構造のネットワークを考えると理解しやすい。アナターゼは八面体が4つの稜(図1(b))を、ルチルでは2つの稜を共有してネットワークを形成している(図1(c))。両者のうち、透明導電現象はアナターゼでのみ発現する。

アナターゼをベースとした透明導電体を開発する上でのポイントは、バンドギャップと移動度を維持しつつにキャリア電子を導入するか、ということに尽きる。アナターゼのバンドギャップは3.2eV程度であるので、可視光に対して透明である¹⁷⁾。TiO₂におけるドーピングの考え方は、シリコン系半導体のそれから類推することができる。4価のチタンからなるTiO₂母結晶に、5価のNbまたはTaをわずかにドーピングするとそれらはドナーとして働くことが期待される¹⁸⁾。生じたキャリア電子はTiの伝導帯に導入され、n型の半導体となる。

ところで、TiO₂も多くの酸化物と同様、真空やH₂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-x})となる。この酸素欠損δにより固体中に2δ個の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、透明性が失われる。

3. ガラス上のTiO₂系透明導電体

3.1 電気伝導性

表1に筆者らのこれまでの研究をまとめた。アナターゼにNbをドーピングすると、キャリア電子の生成にともない抵抗率が急激に低下し、x=0.03-0.06程度で極小値を示す。

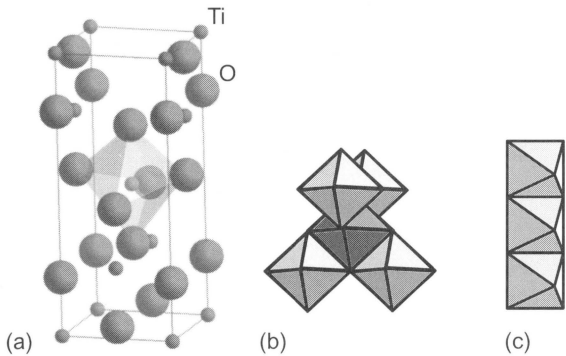


図1 (a) アナターゼ型TiO₂の結晶構造。小丸がTi, 大丸が酸素である。(b) アナターゼ型TiO₂のTiO₆八面体の配置。(c) ルチル型TiO₂のTiO₆八面体の配置

表1 アナターゼ型Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂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	2.1×10 ⁻⁴ Ωcm	4.6×10 ⁻⁴ Ωcm	9×10 ⁻⁴ Ωcm
参考文献	5, 6, 7, 8	9, 20	10, 21

パルスレーザーデポジション(PLD法)で作製したTNOエピタキシャル薄膜ではITOに匹敵する透明導電性を示す(抵抗率2.1×10⁻⁴Ωcm)。スパッタ法によるTNOエピタキシャル薄膜の合成も報告されている¹⁹⁾。

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²⁰⁾。具体的には、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、1×10⁵ Pa(約1気圧)の水素雰囲気中で、500°C、1時間アニールして多結晶TNO膜を作製する。PLD法で作製したアモルファス薄膜は抵抗率ρ=100Ωcm程度を示すが、上記アニール処理を施すことにより、ρは約6桁減少し、室温で4.6×10⁻⁴Ωcmを示す(図2(a))。この値は、ITOやZnO系透明導電体の2倍程度であり、アプリケーションによっては実用化が可能なレベルにある。アニール中の抵抗率変化を測定した結果、結晶化温度は320-350°C程度であった(図2(b))。アニール時間は5分程度でも良いため、スループットの高い生産も期待できる。

上述の手法をDCマグネトロン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は抵抗率9×10⁻⁴Ωcmを示した^{9),21)}(成膜条件を図3に示す)。興味深いことに、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、特に成膜中の基板温度と酸素分圧に敏感である。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図3に示す(アモルファス薄膜作製時の酸素分圧:アルゴンガスと酸素ガスの流量比f(O₂)=O₂/(Ar+O₂)=10%)。T_sが室温(注:基板は積極的に加熱していないが、成膜中にT_s=70-90°C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。この理由については現時点では不明であり、今後の研究が待たれる。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4)。

低抵抗TNO膜を得るには、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。これは固体内の酸素欠損量をコントロールすることにつながり、伝導機構に直接関与していると考えている。さまざまなf(O₂)において作製したアモルファス体(T_s=室温として)をアニールして得たTNO膜の輸送特性を図5に示す。低f(O₂)ほど低抵抗率

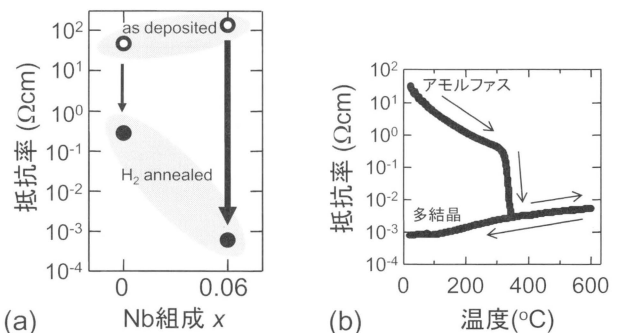


図2 (a) 基板温度を室温にして、パルスレーザーデポジション(PLD)法により成膜したアモルファスTi_{0.94}Nb_{0.06}O₂(TNO)薄膜と、それを還元アニールした後の電気抵抗率。(b) アモルファス薄膜をアニールする過程における電気抵抗率の温度依存性。

となり、最も還元雰囲気で作製した試料($f(O_2)=10\%$)では、アニール後に $9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を示す(図 5 (a))。なお、抵抗率の減少は、キャリア濃度と移動度の増大に起因する(図 5 (b), (c))。

以上より、多結晶薄膜の抵抗率はアモルファス薄膜の成膜状態に強く依存することが明らかになった。換言すれば、アモルファス薄膜の成膜条件に関する情報はアニールした際に失われず、アニール後の膜中に記憶されている。

さらに低抵抗を実現するための方策を考えてみよう。低抵抗薄膜は非常に高いキャリア濃度 ($> 10^{21} \text{cm}^{-3}$) を示し、この高キャリア濃度は TNO 系の特徴となっている。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²²⁾、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 ドープメントから供給されていると考えられる。 $T_s = \text{室温}$ 、 $f(O_2) = 10\%$ で成膜した試料では $n_e = 1.7 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 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。ITO では Sn ドープメントの 50% 程度しか活性化せず、キャリア濃度も 10^{20}cm^{-3} 台であるのと対照的である。

以上より、キャリア濃度の面では伸びしろが小さいことがわかったため、低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

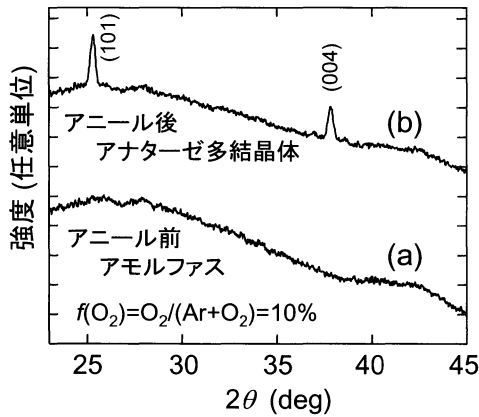


図 4 スパッタ成膜した(a) アモルファス TNO 薄膜と(b) 還元アニール後の X 線回折パターン

ターゲット	2インチ 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
背圧	5×10^{-4} Pa
基板/ターゲット間距離	75mm

図 3 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さまざま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。

度は Nb 活性化率 90% と上限に近い値で飽和するのにに対し、移動度は $f(O_2) = 30\%$ の $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から、 $f(O_2) = 10\%$ では $3.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と単調増加している(図 5 (c))。PLD 法で作製した多結晶膜(アモルファスから結晶化)⁹⁾ とエピタキシャル薄膜⁹⁾ の移動度(室温)は、それぞれ $8.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であることから、スパッタ膜にはまだ改善の余地があり、さらなる低抵抗化が見込まれる。

上記移動度の差を生み出す原因を探るため、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、スパッタ法で作製した薄膜では強いむらが観察され、PLD 膜に比べ不均一であった(図 6)。さらに、TEM や偏光顕微鏡観察から、スパッタ薄膜の結晶粒は非常に小さいことが判明した。これらの不均一性や粒界は電子散乱に寄与し、移動度の低下をもたらすと考えられる。したがって、今後結晶粒を大きくするプロセスの開発が重要である。

PLD 法とスパッタ法でこのような差が生じる理由は未だ

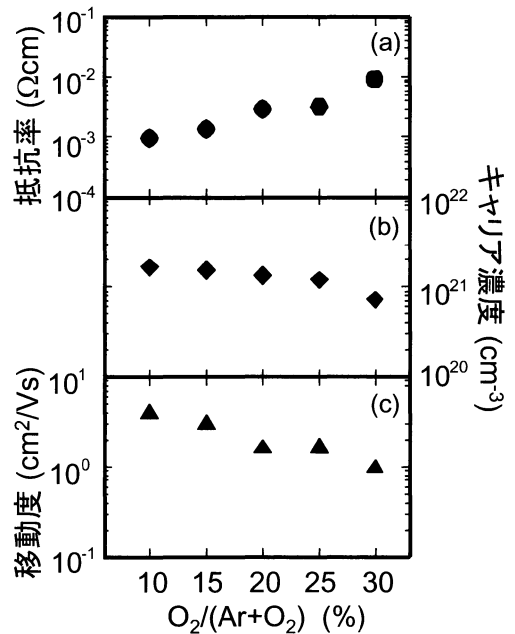
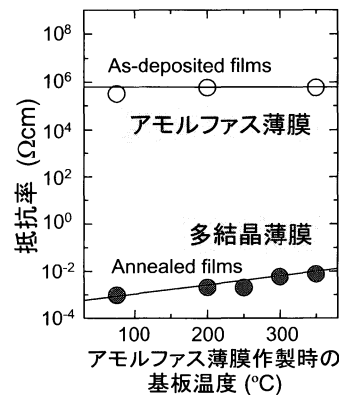


図 5 多結晶 TNO 薄膜の輸送特性とアモルファス薄膜作製時の酸素分圧との相関

(a) 抵抗率, (b) キャリア濃度, (c) 移動度



明確ではない。PLD法は酸素分圧、すなわち全圧が 1.3×10^{-2} Paの雰囲気で作製しているのに対し、スパッタ法ではArが1 Paの雰囲気下で成膜しているため、不純物混入が多い可能性がある。また、スパッタ特有の課題である酸素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与していることも考えられる。PLD法との差を見極め、スパッタ法による良質な薄膜の作製が現在の課題である。

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^{-1} 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。水素原子がルチル内でキャリア生成要因になるという報告²³⁾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。したがって、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。

3.2 熱処理に対する耐性

実用化に際し、薄膜の熱処理耐性がデバイス製造プロセスに合致していることは非常に重要である。スパッタ法により成膜したTNO薄膜は、水素雰囲気下(1時間)において500°Cまで抵抗値が変化しないことを確認した。ITOの場合、同雰囲気下では透明性が失われてしまい、ガラスとの密着性も悪くなって抵抗値が非常に高くなる。TNO薄膜における還元雰囲気に対する高い耐性は一つの大きな特徴である。

一方、酸化雰囲気(大気中)での熱処理を行うと、250°Cまでは抵抗値は変化しない。しかし、300°Cでの大気アニールでは抵抗値が4倍になった。今後、高温多湿雰囲気に対する耐性を評価していく予定である。

3.3 光学的特性

図7にガラス上に作製したTNO多結晶薄膜(膜厚140 nm)の光学特性を示す。低抵抗薄膜は、60-80%の可視光透過率(T)を示し、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)、透過率が低下す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薄膜の高屈折率に関しては、ガラス上では薄膜内の干渉効果により着色す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。この高屈折率を活用した光学設計は重要なポイントとなろう。

4. 透明導電メカニズム

透明導電メカニズムを電気伝導性と光学特性の観点から考察する。これらを両立するには、さまざまな物性が絶妙なバ

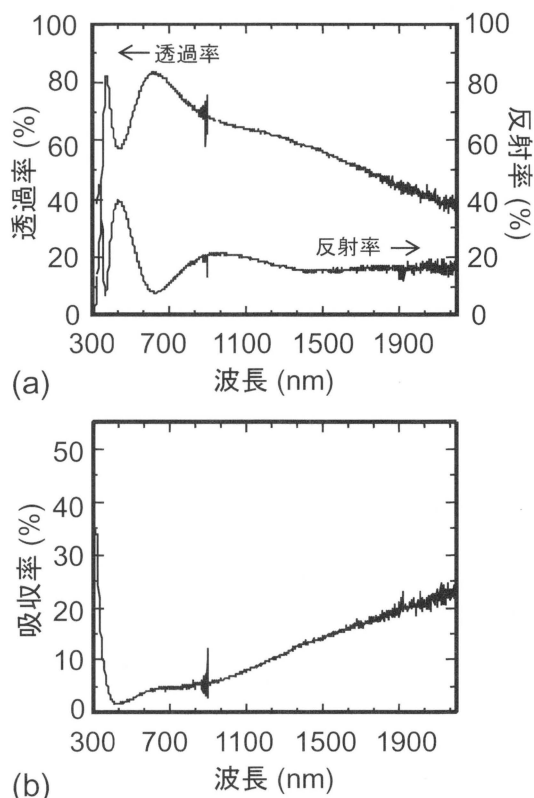


図7 TNO透明導電薄膜(抵抗率 9.5×10^{-4} Ω cm, キャリア濃度 1.7×10^{21} cm^{-3} , 移動度 $3.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)の(a)透過率 T および反射率 R の波長依存性(T_s =室温, 膜厚140 nm)。 (b)吸収率 $A (=100 - T - R)$ の波長依存性(T_s =室温)。

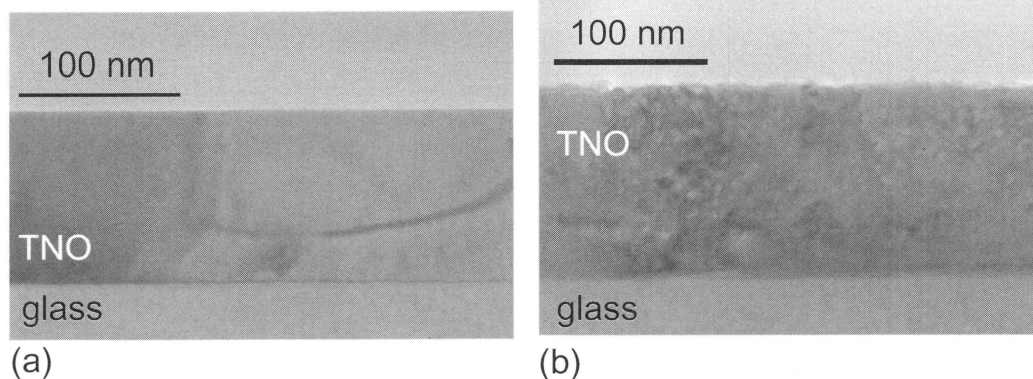


図6 (a) PLDでアモルファス薄膜(T_s =室温)を作製し、還元アニール(水素雰囲気, 500°C)した多結晶TNO薄膜の断面透過電子顕微鏡(TEM)像 (b) スパッタでアモルファス薄膜(T_s =室温)を作製し、還元アニール(水素雰囲気, 500°C)した多結晶TNO薄膜の断面透過電子顕微鏡(TEM)像

ランスで維持されていることが必要である。物性の中でも重要なパラメータは、キャリア濃度と有効質量、そして誘電率である。以下、これらがどのように透明導電メカニズムに効いているのかを検証する。

4.1 導電メカニズム

TNOはd電子が伝導電子となっているため、電子相関効果による特異な現象があり、応用に適さないのではないかと懸念された。しかし、その電気/光学特性はドルーデモデルで十分に説明でき、現象論の視点からみるとTNOはITOと同様の解析をすることができる。

一方、TNO薄膜の電気伝導機構に関する微視的なメカニズムは未解明である。電子状態を理解するために第一原理計算を行ったところ、NbはTiやOと強く混成していることがわかった²⁴⁾。Nbドーピングにともない、Nb不純物準位は形成されず、Nbの局所状態密度分布はTiのそれとほぼ一致する。すなわち、Nbはアナターゼに不純物として入るといよりも、Tiサイトに入って強く混成して一体化しているという描像の方が正しいようである。この結果、Nb原子はアナターゼ中に固溶しやすく、かつNb原子がNb⁵⁺となってキャリア放出する割合(活性化率)が高くなり、キャリア濃度が大きくなると理解できる。この固溶のしやすさは、両者のイオン半径が非常に近い(6配位Nb⁵⁺が0.064 nm, Ti⁴⁺が0.061 nm)ことも関係しているだろう²⁵⁾。

シリコンへのドーピングの考え方では、Nb⁵⁺が多いほどキャリアが増え、抵抗率が下がることが期待される。しかし、XPS測定から、低抵抗薄膜ではNb⁴⁺が多く存在していることが明らかになった。この低抵抗薄膜を酸素アニールするとNb⁴⁺が減っていき、抵抗率は上昇する。この実験結果を踏まえると、Nb⁴⁺の存在が重要な鍵を握っていることがわかる。このNb⁴⁺を生み出すのが酸素欠損であり、Nbと酸素欠損の両方が固体内に存在することが、透明導電性の発現に重要であると考えている。今後、この酸素欠損の役割を検討していく予定である。

有効質量に関しては、光学的に求めた値とゼーベック係数からもとめた値はほぼ一致し、エピタキシャル薄膜での最適ドーパ量($x=0.06$)付近では $1.5 m_0$ (m_0 :電子の静止質量)程度である。この値はITOやZnO(ともに約 $0.5 m_0$ 程度)と比べると倍以上の大きさである。したがって、TNOの移動度はそれほど大きくなく、この不利を豊富なキャリアでカバーして高い電気伝導性を実現している。

4.2 可視光透過メカニズム

次に可視光透過性に目を転じる。可視光(波長400-800 nm程度)全体を透過するためには、バンドギャップを保持しつつキャリア電子を固体内に導入する必要がある。透過できる短波長側の下限はバンドギャップによって規定され、一方、長波長側の透過率はキャリア電子と光の相互作用が決定する。透明導電体のバンドギャップは3 eV以上であるので短波長側の透過率は確保できる。したがって、透明導電体の光学的な性質を決定づけるのは長波長側の振る舞いである。これを考える上で重要な物理量がプラズマ波長である。ドーピングで生じたキャリア電子は光の電場によって集団振動を起こし、ある特定波長の光を強く吸収する。この波長をプラズマ波長

(λ_p)と呼び、次式であらわされる²⁶⁾。

$$\lambda_p = 2\pi c \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}{n_e e^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_∞ は光学的誘電率である。また、 c 、 m^* 、 n_e 、 e はそれぞれ、光速、電子の光学的有効質量、キャリア濃度、電子の素電荷量である。このプラズマ波長で反射率と透過率が極小、すなわち吸収が最大となり、これより短波長の光は透過するようになる。したがって、可視光領域の透過率を維持するためには、プラズマ波長は可視光領域よりも長波長域に位置していなければならない。

式(1)からわかるように、キャリア濃度を増やすとプラズマ波長が短波長側にシフトしてしまい、赤外光が吸収されて透過率が低下する。したがって、キャリア濃度は大きすぎてもならず、適度な量にしておかねばならない。しかし、それでは電気伝導性が期待できないため、移動度を極力大きくすることによって、透明性と電気伝導性を両立している。これが従来の透明導電体、すなわち、ITOやZnO、SnO₂系透明導電膜で考慮される材料設計指針である。

一方、TiO₂系透明導電体はキャリア濃度が大きいことが特徴である。そのキャリア濃度は容易に 10^{21}cm^{-3} 台となり、ITOの数倍から一桁大きな値を示す。このため、プラズマ波長は短波長にシフトするはずだが、大きな ϵ_∞ によりプラズマ波長が長波長側に押し戻され(式(1))、可視光領域において透明性が確保される。TNOの誘電率(屈折率)がITOよりも大きいことが、光学的には良い結果を生んでいる。

TiO₂における高い誘電率は電気伝導性にも大きな影響を与えている。すなわち、高誘電率のために不純物がつくるクーロン場が遮蔽され(Thomas-Fermiの遮蔽)、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。

5. TiO₂の将来展望

TiO₂系透明導電体は、我々が最初に報告してから3年程度しか経過しておらず、若い材料である。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、TiO₂系透明導電体はこれからが楽しみである。

この材料の実用化に際しては、ITOには無い、TiO₂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。そのような観点からTNOの特徴を考えると、まず、高い屈折率と化学的安定性が挙げられる。屈折率は500 nm付近で約2.4を示し、ITO(約2.0)よりもかなり高い。この高屈折率を活用して光学設計を行うと、可視光透明性がより高いデバイスを作製することも可能である。また、還元雰囲気に対する耐性や、薬品に対する耐性も大きな特徴である。たとえば、硝酸に浸けても物性は変化しないことが確認されている。今後、ITOとの差別化を図るべく、仕事関数や熱処理耐性、密着性などを評価していく必要がある。また、バンドギャップや屈折率を制御するなど、物性をチューニングする技術の開発も重要である。

さらなる低抵抗化に対する要望も強い。低抵抗化するための道筋はシンプルであり、いかに結晶粒の大きな還元気味ア

ナターゼをつくるかに焦点が絞られてきている。アナターゼを還元雰囲気中で成長するとルチルやマグネリ相になってしまう。その直前で、アナターゼをぎりぎり維持している状態が最も低抵抗になりそうな感触を得ている。このようなアナターゼ結晶粒をできるだけ大きく作り、結晶粒界の影響を減らしたときにさらなる低抵抗化が実現できるであろう。

ITO や IZO (In₂O₃ と ZnO の混晶薄膜) などでは、アモルファス状態でも高電気伝導性が実現している。TNO の場合、アモルファス薄膜では現在のところ、高電気伝導性は観測されていない。ITO ではアモルファス状態でパターンニングした後に結晶化する手法がとられることもある。アモルファス状態はエッチングレートが早く、また、等方的なエッチングが可能である。TNO においても、アモルファス状態でエッチングを行い、その後結晶化することによってパターンニングすることが可能かもしれない。ただし、水素アニールは実用化に際して障害となり、水素を使わないアニールで低抵抗化するプロセスが必要である。我々の研究ではアモルファス薄膜内の酸素量を調整すると、真空アニールだけで低抵抗化できるという感触を得ている。

6. おわりに

二酸化チタン系透明導電体がガラス上において 10⁻⁴Ωcm 台を示し、実用化が考えられる領域に入ってきたことを紹介した。我々は現在、酸化チタンターゲットを用いて DC スパッタ成膜を試みている。この手法でも良い成果が出始め、水素が必要無いプロセスにも取り組み始めている。今後、TiO₂ ならではの応用を探っていくことが肝要である。数多くの研究者が TiO₂ 系透明導電膜に取り組み、この材料開発が進展することを期待する。

謝 辞

本稿をまとめるに当たり、多くの方にご協力をいただきました。断面 TEM では神奈川科学技術アカデミー (KAST) 高度計測センターの小沼氏にお世話になりました。また、KAST ナノ光磁気デバイスプロジェクトの古林 寛、広瀬 靖、山田直臣、中尾祥一郎、山本幸生各氏をはじめ、同プロジェクトの方々には、多大なご協力と貴重なご助言を頂きました。御礼申し上げます。本研究の一部は、NEDO、住友財団からの援助によって行われました。

(2007-9-28 受理)

文 献

1) 一杉太郎; 透明導電膜の技術 (オーム社, 2006).

- 2) S. Lany and A. Zunger; *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 045501 (2007).
- 3) J. E. Madvedeva; *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 086401 (2006).
- 4) 中山智弘; 日本セラミックス協会誌 (セラミックス), **42**, 7 (2007).
- 5) 一杉太郎; 透明導電膜の技術, p.173 (オーム社, 2006).
- 6) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa; *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252101 (2005).
- 7) 古林 寛, 一杉太郎; 日本物理学会誌, **61**, 589 (2006).
- 8) 一杉太郎, 古林 寛, 長谷川哲也; 真空, **50**, 111 (2007).
- 9) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa; *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 212106 (2007).
- 10) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5275 (2007).
- 11) 清野 学; 酸化チタン-物性と応用技術 (技報堂出版, 1991).
- 12) K. Hashimoto, H. Irie and A. Fujishima; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8269 (2005).
- 13) 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).
- 14) K. M. Kim, B. J. Choi, D. S. Jeong, C. S. Hwang and S. Han; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 162912 (2006).
- 15) M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi and N. Awaya; *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 223509 (2006).
- 16) U. Diebold; *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 33 (2003).
- 17) H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy and G. Burri; *Solid State Commun.*, **23**, 161 (1977).
- 18) 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).
- 19) M. A. Gillispie, F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins and D. S. Ginley; *J. Appl. Phys.*, **101**, 033125 (2007).
- 20) 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).
- 21) 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也; 表面科学 掲載予定.
- 22) 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).
- 23) J. W. DeFord and O. W. Johnson; *J. Appl. Phys.*, **54**, 889 (1983).
- 24) Kamisaka, Hitosugi et al. in preparation.
- 25) R. D. Shannon; *Acta Crystallogr.*, **A 32**, 751 (1976).
- 26) Charles Kittel; キッテル固体物理学入門 第8版, p. 422 (丸善, 2005).