

Nbドーピング TiO₂ (TNO) 多結晶薄膜 — ITO 透明導電体の代替技術

山田 直臣, 一杉 太郎, ホァンゴクランフン, 長谷川 哲也

はじめに

本稿では、アナターゼ型 TiO₂[†]を用いた Sn ドープ In₂O₃ (ITO) 透明導電体の代替技術について紹介する。スパッタ法により合成したアナターゼ型の Nb ドープ TiO₂ (TNO) 多結晶薄膜で、良好な透明導電性が得られており、透明導電体として実用化が視野に入ってきた状況である。

大面積のオプトエレクトロニクスデバイス (例えば、平面型ディスプレイや太陽電池) の急速な発展にともない、透明電極として用いられる透明導電体の需要が飛躍的に高まりつつある。透明導電体の中でも ITO は、その優れた電気伝導性 (抵抗率 $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) と可視光に対する透明性 (透過率 $\sim 80\%$) から、現在最も広く使用されている¹⁾。その需要は、今後も衰えそうにない。しかし、ITO の主成分である In は、価格の急騰と資源枯渇問題に直面しており、優良な透明導電体の探索が緊急の課題となっている。

このような背景の中、筆者らの研究グループは、Nb あるいは Ta をドーピングしたアナターゼ型の TiO₂ エピタキシャル薄膜が優れた透明導電体であることを見出した²⁾³⁾。その抵抗率 ρ は $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、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率) は可視光領域において 97% 以上であり、ITO に比肩する。最近では、ガラス上に形成した TNO 多結晶薄膜でも、低い ρ と高い可視光透過率 T_{vis} が得られており、透明導電体として高いポテンシャルを有していることがわ

かってきた。例えば、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて形成した多結晶薄膜で $\rho = 4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 $T_{\text{vis}} = 60 \sim 80\%$ ⁴⁾、また反応性スパッタ法を用いた場合でも $\rho = 9.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 $T_{\text{vis}} = 60 \sim 80\%$ ⁵⁾ が得られている (T_{vis} の値がやや低いのは、後述するように、TiO₂ の屈折率が高ために反射率が高くなることが原因であり、吸収は 10% 以下である)。

筆者らは、TNO の高いポテンシャルに着目し、多結晶薄膜を透明導電体として実用化することに取り組んでいる。実用化に際しては、大面積基板上へ均一に薄膜形成できるスパッタ法を用いることが好ましい。スパッタ法を用いて形成した多結晶薄膜は、上述のように、PLD 法を用いた場合と比べて電気伝導性が劣っていた。しかし現在では、スパッタプロセスを改良することにより、 $\rho = 6.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 $T_{\text{vis}} = 60 \sim 80\%$ を示す多結晶薄膜が得られるようになった。透明導電体としての実用化の目安は、 $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、 $T_{\text{vis}} > 80\%$ といわれている⁶⁾。従って、ここで得られた特性は、実用特性に迫る値であり、実用化が視野に入ってきているとよいだろう。本稿では、スパッタ成膜に焦点をあて、低抵抗率の TNO 多結晶薄膜を作製する手法について述べる。なお、アナターゼ型 TiO₂ の基礎物性、電気伝導機構については割愛した。文献 7) ~ 9) を参照されたい。

多結晶 TNO の固相成長

低抵抗のアナターゼ型多結晶薄膜を作るには、ま

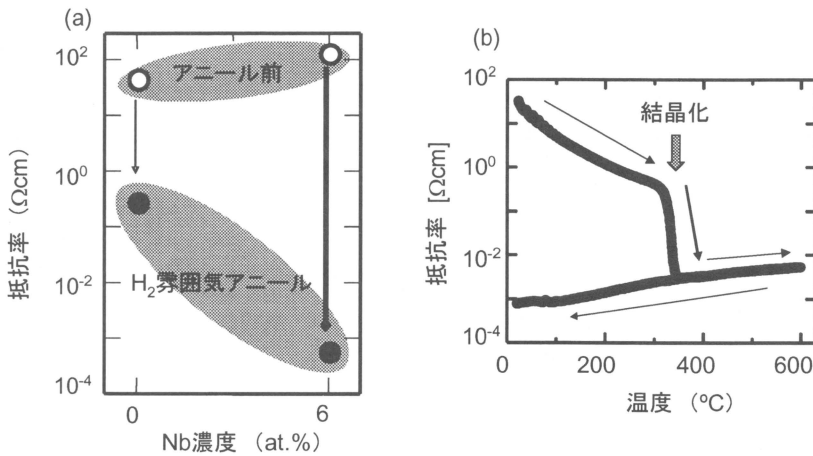


図1 PLD法によって作製したアモルファス薄膜のアニールによる抵抗率変化。(a) Nb添加の有無による差, (b) アモルファスTi_{0.94}Nb_{0.06}O₂膜をアニールしながら抵抗率測定した結果。

ずアモルファス薄膜をガラス上に形成し, それを水素雰囲気下でアニールして結晶化させる手法 (以下, 固相成長法) が簡便かつ有効である. 筆者らは, PLD法により成膜したアモルファス薄膜を, 1気圧の水素中で500°C, 1時間アニールして結晶化させた多結晶薄膜が $\rho=4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, $T_{\text{vis}}=60 \sim 80\%$ を示すこと見出した⁴⁾. アニール前のアモルファス薄膜の ρ は100 Ωcm 程度なので, 結晶化にともなって ρ は6桁小さくなる (図1(a)). これは, 結晶化する際にNbがTiサイトに置換することで活性化 (キャリアを放出) することを示している. ここで得られた ρ と可視光透過率は, 実用化されているSnO₂系透明導電体に匹敵するものである. その後, 反応性スパッタ法で成膜したアモルファス薄膜にこの固相成長法を適用しても, やはり $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の ρ が得られることを確認した⁵⁾. アニールしながら ρ を測定した結果, 結晶化温度は320~350°C程度であった (図1(b)). アニール時間は5分程度でよく, 本手法のスループットは高いと考えられる.

固相成長させた多結晶薄膜の ρ は, アニール雰囲気とアモルファス薄膜の成膜条件に敏感である. アニール雰囲気に関しては, 水素ガス中や真空中等の還元性雰囲気が必須である. 還元性雰囲気中で固相成長させた場合には, $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の ρ を得ることができる. しかし, 酸化性雰囲気, 例えば0.5気圧の酸素ガス中で固相成長させると, 得

られる多結晶薄膜は絶縁性を示す. アモルファス薄膜の成膜に関しても, 還元性 (低酸素分圧) の成膜雰囲気で行うことが好ましい¹⁰⁾. 還元気味のアモルファス薄膜を, さらに還元性雰囲気で固相成長させることによって, 低い ρ を有する多結晶薄膜が得られる. 従って, 低抵抗化するためには, アニールによる結晶化に加えて, 多量の酸素欠損の導入 (強還元) が必要だと推察される. このメカニズムに関しては不明な点が多く, 今後の解明すべき課題である. しかし上記の結果は, 低い ρ のTNOを得るには「強く還元されたアナターゼをつくる」という指針を与えてくれている. 以下で述べるスパッタプロセスの改良も, この指針に従っている.

酸化物ターゲットを用いたスパッタ成膜

筆者らはこれまで, 金属ターゲット出発の反応性スパッタ法によって前駆体であるアモルファス薄膜を成膜してきた. しかし, 反応性スパッタ法では, アモルファス薄膜の還元度をコントロールすることが難しい. そこで, 還元度を制御しやすい酸化物ターゲット出発でアモルファス薄膜の作製を行った.

還元度が異なるアモルファス薄膜を得るために, 2種類のスパッタガス組成でRFマグネトロンスパッタ法にて成膜を行った. 具体的には, Arガスのみ ($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)=f(\text{O}_2)=0\%$) と $f(\text{O}_2)=5\%$ 混合

ガスの2種類である。前者の条件で成膜した方が、後者を用いた場合よりも還元度が高いアモルファス薄膜ができる。ターゲットには、 $Ti_{0.96}Nb_{0.04}O_2$ 酸化物ターゲットを用いた。基板には無アルカリガラスを用い、成膜中に基板加熱は行わなかった。スパッタ圧力は1.0Paとし、成膜時間を調整して200nmの膜厚が得られるようにした。アモルファス成膜後、1気圧の水素中で400°C、1時間アニールを行い結晶化させた。

アニール後の試料は、スパッタガス組成によらず、単相のアナターゼ型多結晶薄膜であることが確認できた(図2)。アニール後の結晶性はアモルファス成膜時の $f(O_2)$ に依存している。酸素を導入せず($f(O_2)=0\%$)にアモルファスを作製した場合には、酸素導入あり($f(O_2)=5\%$)の場合と比べてX線回折ピーク強度が弱い。この結果からわかるように、還元度が高いアモルファス薄膜を固相成長させると、得られる多結晶薄膜の結晶性は低くなる傾向がある。

その一方で、 ρ に関しては、還元度の高いアモルファス薄膜を固相成長させた方が低くなる。 $f(O_2)=5\%$ でアモルファス薄膜を成膜した試料では $\rho=6.3 \times 10^{-3} \Omega cm$ であったのに対し、 $f(O_2)=0\%$ にすると ρ は大幅に減少し、 $\rho=1.5 \times 10^{-3} \Omega cm$ が得られる。しかしながら、ここで得られた ρ では、透明

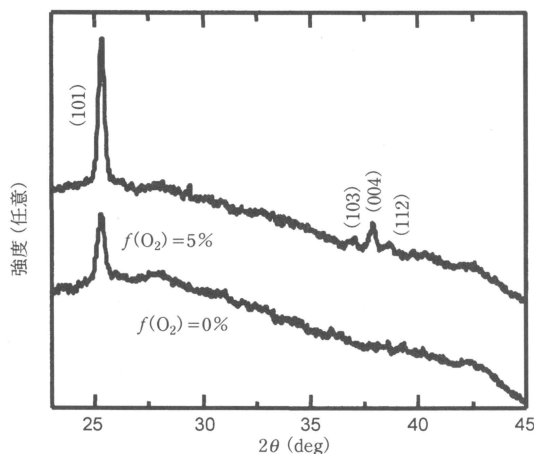


図2 スパッタ成膜したアモルファス薄膜をアニールした試料のX線回折パターン。アモルファス薄膜は2つの異なる酸素流量比($f(O_2)=0\%$ と5%)で成膜した。

導電体としては不十分である。 $f(O_2)=0\%$ のときに、 ρ が十分に低くならないのは、図2に示したように、低い結晶性が原因であると推察される。この結晶性を改善できれば、 ρ をさらに低下させることができるはずである。そこで、結晶性が良好で、強く還元されたアナターゼ多結晶薄膜を作製する手法を開発することに取り組んだ。

2段階スパッタ成膜

筆者らは、上述の目的を達成するために「2段階スパッタ」という手法を採用した。具体的には、次に示す手順にてアモルファス積層構造を形成し、それを還元雰囲気下でアニールして固相成長させる(図3)。まず、高い結晶性が得られる $f(O_2)=5\%$ の条件で、30nmのアモルファス層をガラス基板上に形成する(以下、シード層)。そのシード層上に、強い還元雰囲気である $f(O_2)=0\%$ の条件で、170nmの強還元アモルファス層(以下、強還元層)を積層する。

このようにして作製したアモルファス積層体をアニールしたところ、シード層を形成していないものと比べて結晶性が大きく改善された(図4)。これにともなって、 ρ は大幅に減少し、実用的な値

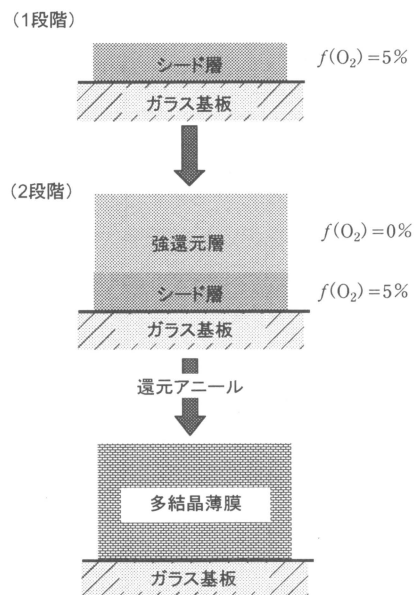
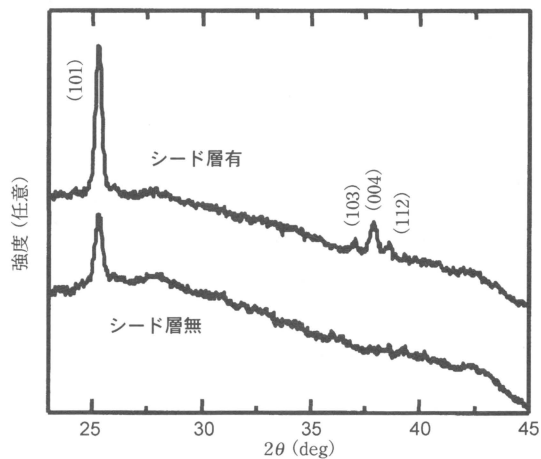


図3 2段階スパッタによる固相成長法の概念図



	シード層あり	シード層なし
ρ [Ωcm]	6.5×10^{-4}	1.5×10^{-3}
n_e [cm^{-3}]	1.2×10^{21}	6.4×10^{20}
μ_H [cm^2/Vs]	7.5	6.7

図4 シード層形成の有無によるアニール後試料のX線回折パターンとキャリア輸送特性の違い。

に極めて近い $\rho = 6.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を得ることができた。この低抵抗率は、図4に示すように、キャリア濃度 n_e とHall移動度 μ_H が共に向上した結果である。固相成長法に2段階スパッタを適用することで、結晶性の高い強還元アナターゼ型の多結晶薄膜が得られるようになり、その結果、 $6.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い ρ を得ることができるようになった。

結晶性が改善されたことは、断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察からもわかる。シード層なしの多結晶薄膜 (図5 (a)) では、結晶粒が小さく、結晶粒内部にも乱れた部分が多く存在する。一方、2段階スパッタを適用した場合 (図5 (b)) には、結晶粒が大きくなり、結晶内部の乱れた部分が大幅に減少していることがわかる。結晶内部の乱れた部分は、伝導電子の捕獲中心や散乱中心になり得る。2段階スパッタを適用すると、この乱れた部分が少なくなると結晶性が向上するので、 n_e と μ_H が向上するものと考えられる。

2段階スパッタの適用により結晶性が改善されるのは、次のように、シード層と強還元層とで結晶化温度が異なることに起因していると考えている。アモルファス薄膜の結晶化温度は $f(\text{O}_2)$ に依存

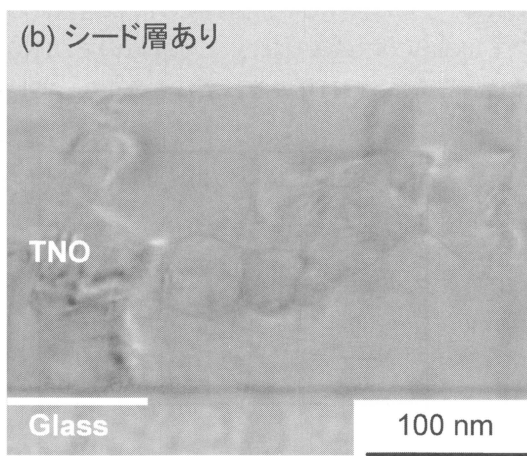
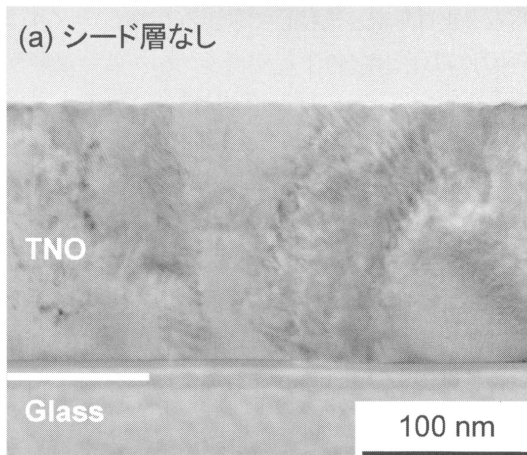


図5 シード層形成の有無によるアニール後試料の断面透過電子顕微鏡写真。(a)シード層なし、(b)シード層あり。

し、 $f(\text{O}_2)$ を増加させると、結晶化温度は低下する傾向にある。具体的には、 $f(\text{O}_2) = 0\%$ の試料では結晶化温度は約 350°C であるが、 $f(\text{O}_2) = 5\%$ とすると、約 300°C まで低下する¹¹⁾。従って、アモルファス積層体をアニールすると、シード層が先に結晶化し、その後、強還元層が結晶性良好なシード層に対してエピタキシャル的な成長をするので、結晶性の良好な強還元アナターゼ多結晶薄膜が得られるものと考えている。

ITO 薄膜との比較

つぎに、TNO 薄膜の電気的特性を、一般的なス

パッタITO薄膜と比較してみよう(図6(a)~(c)). TNOはITOと比べて、 n_e が高く、 μ_H が低いということがわかる. すなわち、TNOは高い n_e で小さな μ_H をカバーして低い ρ を達成している.

TNOで高い n_e が容易に得られるのは、ドーパントの活性化率が高いためである. ITOではドーパしたSnの活性化率は30%程度⁷⁾であるが、TNOでは、エピタキシャル、多結晶を問わず、Nbの活性化率は80%を超える. この高い活性化率はTNOの著しい特徴であり、低い ρ を得るための有利な点である.

しかし、上述のとおりTNOの μ_H はITOと比べて低い. とくに、TNO多結晶薄膜の μ_H は室温において $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に満たない. これが原因で、TNO多結晶薄膜の ρ はITOのそれよりも高くなってい

る. ITO代替の透明導電体として応用するためには、 μ_H の向上が重要な課題である. TNOのエピタキシャル薄膜と多結晶薄膜とで μ_H を比較してみると、多結晶薄膜では半分程度になっている. また、TNO多結晶薄膜の μ_H は、結晶粒のサイズと相関があることもわかってきている¹²⁾. 従って、多結晶薄膜の μ_H には、粒界散乱が寄与している可能性が高い. 結晶粒径を大きくし、粒界の影響を相対的に小さくできれば、高移動度化を見込めると考えている.

TNO 薄膜の光学特性

2段階スパッタ法を用いて作製したTNO多結晶薄膜の透過率 T と反射率 R を、それぞれ図7(a)と(b)に示す. 比較のために、スパッタITO薄膜(膜厚200nm)の T と R についても示した. このITO薄膜の輸送特性は、 $\rho=2.4\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$ 、 $n_e=1.0\times$

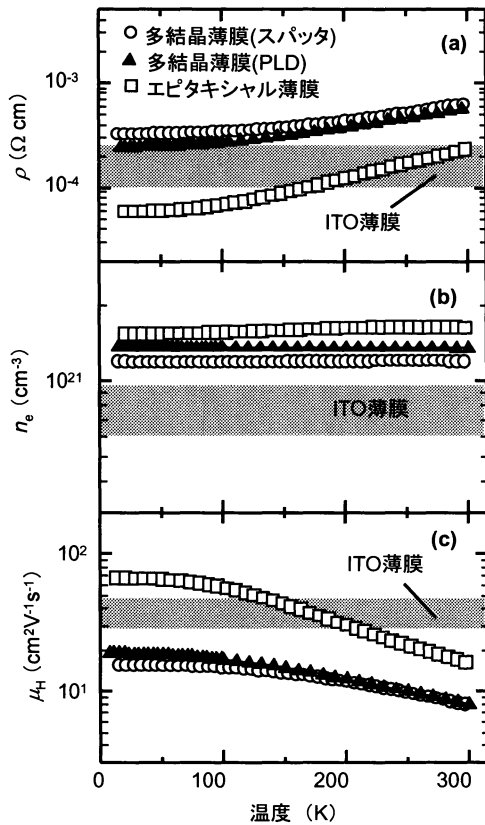


図6 各種製法で作製したTNO薄膜の輸送特性. (a) 抵抗率 ρ , (b) キャリア濃度 n_e , (c) Hall移動度 μ_H の温度依存性. 一般的なITO薄膜の輸送特性についても示した.

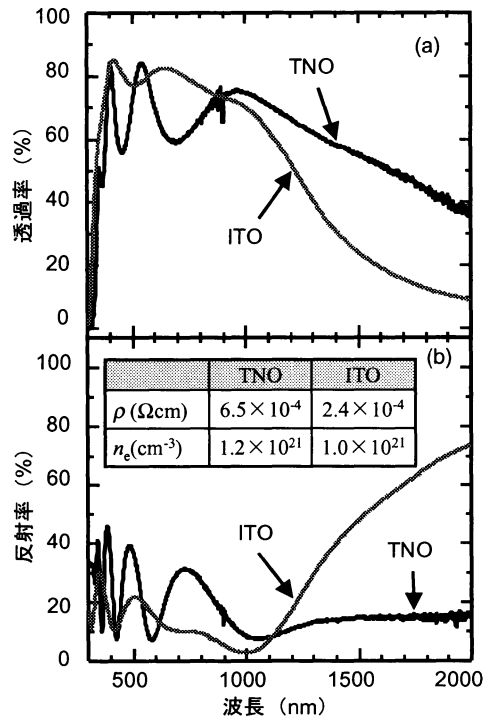


図7 スパッタTNO多結晶薄膜の(a)透過率, (b)反射率スペクトル. 比較のためITO薄膜の透過・反射スペクトルも示した.

10^{21}cm^{-3} , $\mu_{\text{H}}=30\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。TNO多結晶薄膜の可視光領域(波長400~800nm)における透過率は、60~80%程度であり、ITO薄膜と比較すると若干低い。これは、可視光領域における TiO_2 の屈折率($\sim 2.4^{13}$)はITOのそれ($\sim 2.0^{17}$)よりも高いので、反射率が高くなる(図7(b))ことが原因である。100-T-Rで見積もった吸収は可視域において10%以下であり、透明性は十分確保できている。ITO薄膜と比べても大きな差はない。

TNO薄膜の光学特性で特徴的なのは、近赤外領域(波長800~2500nm)の透過率の高さである。一般的に、透明導電体の光学特性は、古典的なDrudeモデルで記述することができる⁷⁾。このモデルに従えば、式(1)で与えられるプラズマ波長 λ_p という特性長が、近赤外線領域の光学特性を決定づける重要なパラメータになる。

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{\infty} m^*}{e^2 n_e}} \quad (1)$$

ここで、 c は光の速さ、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_{∞} は光学的誘電率、 e は電気素量、そして m^* はキャリアの有効質量である。 λ_p よりも短い波長の光は薄膜内を透過することができるが、それよりも長い波長の光は薄膜表面で反射される。従って、 λ_p が長くなる程、近赤外線領域の透過率は高くなる。式(1)より、 n_e が小さいほど、また ϵ_{∞} と m^* が大きいほど λ_p は長くなるのがわかる。TNOの ϵ_{∞} と m^* はそれぞれ、 $\sim 5.8^{14}$ 、 $\sim 1m_0^{15}$ (m_0 は自由電子の質量)であり、ITOの値($\epsilon_{\infty} \sim 4$, $m^* \sim 0.3m_0$)⁷⁾と比べて大きい。従って、同じ n_e でも λ_p が大きくなる傾向にある。具体的に λ_p を計算してみると、TNOでは $\lambda_p \sim 2300\text{nm}$ であるのに対し、ITOでは約半分の $\lambda_p \sim 1200\text{nm}$ となる。つまり、TNOはプラズマ波長が短くなりにくいので、高い n_e が導入されても近赤外線領域の透過性を確保できるのである。これは、ITOやZnO系、SnO₂系の透明導電体にはない特徴である。透明導電体を、近赤外線(波長1310nmと1550nm)を用いた光通信デバイスの電極に用いることが検討されており¹⁶⁾¹⁷⁾、このような用途には、近赤外領域の透過率が高いTNOが適しているかもしれない。

今後の展望

実用化の観点からの最重要課題は、いかに移動度を向上させ低抵抗率化をはかり、目標値である $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を達成するかにある。結晶粒径を増大させ、粒界散乱の寄与を低減することが、移動度の向上に重要であると考えられ、現在、そのようなプロセスの開発に取り組んでいる。

ρ の改善に加え、アニール温度を下げることも重要な検討課題である。最終的には、プロセスをより簡略化し、アニールなしのas-deposited多結晶薄膜で透明導電性を実現させたい。

以上のような実用化へ向けた研究だけでなく、透明導電性の発現メカニズム解明等、基礎的な研究にも取り組んでいく必要がある。特に、電気伝導と酸素欠損量との相関については、不明な点が多い。これを解明できれば、実用化研究も加速するはずである。

おわりに

スパッタ法を用いてガラス上に形成したNbドープ TiO_2 多結晶薄膜が、 $\rho = 6.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を示し、ITO代替透明導電体としての実用化が視野に入りはじめたことを紹介した。 TiO_2 系透明導電体は、最初の報告から3年程度しか経過しておらず、若い材料である。従って、これからの成長が楽しみであり、最近では、他の研究グループからも本材料に関する研究報告が出始めている¹⁸⁾¹⁹⁾。今後、さらに多くの研究者が TiO_2 系透明導電体に取り組み、この材料開発が進展することを期待したい。

本稿をまとめるのに当たり、多くの方に御協力を頂きました。断面TEM観察では(財)神奈川科学技術アカデミー(KAST)高度計測センターの小沼誠司氏にお世話になりました。また、ITO薄膜の透過・反射スペクトルは、青山学院大学理工学部の佐藤泰史助教、重里有三教授にご提供いただきました。KASTナノ光磁気デバイスプロジェクトの古林寛、廣瀬靖、笠井淳平、中尾祥一郎、山本幸生の

各氏をはじめ、同プロジェクトの方々には、多大な御協力と貴重なご言をいただきました。お礼申し上げます。

参考文献

- 1) D. S. Ginley and C. Bright: *Mater. Res. Bull.*, **25** (2000), 15.
 - 2) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa : *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005), 252101.
 - 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** (2005), L1063.
 - 4) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007), 212106 .
 - 5) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007), 5275 .
 - 6) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya: *Thin Solid Films*, **102** (1983), 1.
 - 7) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料166委員会編：“透明導電膜の技術 改訂2版” オーム社, (2006).
 - 8) 古林寛, 一杉太郎: *日本物理学会誌*, **61** (2006), 589
 - 9) 一杉太郎, 古林寛, 長谷川哲也: *真空*, **50** (2007), 111.
 - 10) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada and T. Hasegawa: *Thin Solid Films*, in press
 - 11) N. L. H. Hoang et al.: in preparation
 - 12) T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, K. Hatabayashi, T. Shimada and T. Hasegawa: submitted to *J. Vac. Soc. Technol. A*
 - 13) G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong and D. P. Norton: *J. Appl. Phys.*, **93** (2003), 9537.
 - 14) R. J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger: *Phys. Rev.*, **B 55** (1997), 7014.
 - 15) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Lévy: *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), 2042.
 - 16) M. Kowalsky, A. Neyer, W. Mevenkamp, F. Rottmann, T. Pohlmann and E. Voges: *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1141** (1989), 248.
 - 17) M. Ide, A. Suguro, Y. Hosaka, A. Katsunuma, K. Takahashi and A. Shiraishi: *Opt. Rev.*, **11** (2004), 132.
 - 18) M. A. Gillispie, F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley: *J. Appl. Phys.*, **101** (2007), 033125.
 - 19) S. X. Zhang, D. C. Kundaliya, W. Yu, S. Dhar, S. Y. Young, L. G. Salamanca-Riba, S. B. Ogale, R. D. Vispute and T. Venkatesan: *J. Appl. Phys.*, **102** (2007), 013701.
- (やまだ・なおみ / (財) 神奈川科学技術アカデミー)
 (ひとすぎ・たろう / 東京大学大学院理学系研究科 (財) 神奈川科学技術アカデミー)
 (ほあん・ごく・らん・ふん / 東京大学大学院理学系研究科)
 (はせがわ・てつや / 東京大学大学院理学系研究科 (財) 神奈川科学技術アカデミー)