

ガラス上における Nb ドープ二酸化チタン薄膜の透明導電性

一杉 太郎^{1,2}

¹ 東京大学 理学系研究科 化学専攻

² 神奈川科学技術アカデミー (KAST)

1. はじめに

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日常的に使われており¹、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²。また、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³としての応用が検討されている。母体となる Ti は地球上に豊富に存在し(クラーク数第 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。

我々の研究グループでは、アナターゼ型 Nb ドープ $\text{TiO}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2:\text{TNO})$ エピタキシャル薄膜が低い抵抗率($\rho \sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)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ことを報告してきた^{4,5,6,7,8}。 TiO_2 を母材とした透明導電体が開発されれば、ITO 代替材料の有力候補となりうる。ただし実用化に際しては、エピタキシャル薄膜ではなく、大面積の多結晶薄膜において透明導電性を実現することが必須である。そこで本稿では、ガラス上に成膜した TNO 多結晶薄膜の透明導電性を紹介する。現時点で、300K において $\rho(300\text{K}) = 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、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。ガラス上において $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 台の ρ を得たことは、 TiO_2 系透明導電膜の応用に向けて大きな前進と言える。本報告はパルスレーザーデポジション (PLD) 法によるものであるが、今後、スパッタリング法による大面積の薄膜成長が期待される。

2. 二酸化チタンの電気伝導性

TiO₂には複数の準安定相が存在するが、実用上重要な結晶型はアナターゼ型 TiO₂($a = b = 0.3782$ nm, $c = 0.9502$ nm、図 1(a))と最安定相のルチル型 TiO₂($a = b = 0.4584$ 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)⁹。TiO₆八面体構造に着目すると、アナターゼは4つの稜を共有し(図 1(b))、この稜共有数が多いために平均 Ti 間距離は短く、電気伝導性には有利であろうと想像される。実際、アナターゼの有効質量は約 $1 m_0$ (m_0 : 自由電子の質量)と比較的小さく¹⁰、電気伝導体としての筋のよさがうかがわれる。

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¹¹。多くの酸化物と同様、H₂ や CO₂ 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- δ}) となる。酸素欠損 δ により固体中に過剰の電子が生成し、キャリアとして電気伝導に寄与する。ただしこの場合、バンドギャップの中に不純物準位が形成され、透明性は低下する。

ルチルについては、Nb や Ta、W をドーピングすることにより導電性が 4000 倍程度増大することが 1950 年代に報告されている¹²。しかし、アナターゼに関しては、電気輸送現象や光学特性に関する報告は驚くほど少ない。これは輸送特性測定に耐えうる大型単結晶を得ることが困難であったためである。数少ない報告例を挙げると、1990 年代に Lévy らは化学輸送法によりアナターゼバルク単結晶の育成に成功し、300K での ρ 、移動度 μ はそれぞれ 10^{-1} Ω cm、5 cm²/Vs 程度であると報告している¹³。その後 2004 年に Mulmi らは、Nb を 0.08wt% ドープしたアナターゼバルク単結晶成長に成功し、 $\rho(300K) = 5 \times 10^{-2}$ Ω cm と報告している¹⁴。以上はバルク体の物性であり、Nb ドープアナターゼ薄膜に関しては我々以前に導電性の報告はなかった。

TiO₂ におけるドーピングは、シリコン系半導体のドーピングの考え方をういてイメージすることができる。この場合、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かにキャリアを導入するか、ということに尽きる。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き、キャリアが Ti 3d バンドに導入され、n 型の半

導体になることが期待される。アナターゼにドーブした Nb は非常に浅い不純物準位を形成するため¹⁴、透明性を維持しつつ導電性を高めることが可能である。イオン半径を比較しても、6 配位 Nb⁵⁺が 0.064 nm、Ti⁴⁺が 0.061 nm と両者は非常に近く¹⁵、Ti サイトに Nb が固溶しやすいと予想される。以上のように、導電メカニズムは単純であるが、酸化物に特有の問題として、酸素の非化学量論組成も物性に大きな影響を及ぼす。すなわち、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、薄膜内の酸素量を精密にコントロールすることが必須となる。

3. Nb ドープアナターゼ TiO₂ (TNO) 薄膜

3.1 薄膜作製と薄膜構造

PLD 法を用い、ノンアルカリガラス(コーニング 1737)上に TNO 薄膜を成膜した。蒸着時の基板温度(T_s)は、室温(注：室温に基板を放置しているが、成膜中に多少温度が上がっている状態)から 350°Cの間で変化させ、酸素分圧は 1.3×10^{-2} Pa(1×10^{-4} Torr) に固定した。KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)を光源とし、繰り返し周波数は 2 Hz、レーザーフルーエンスは 1-2 J/cm² に設定した。ターゲットは TiO₂ (99.9%)と Nb₂O₅(99.99%)の混合粉末を加圧成形し、1200°Cで 12 時間焼成したものを用いた。成膜後、低抵抗化処理のため、水素雰囲気下(約 1 atm)、500°Cにおいて 100 分間の還元アニールを行った。ここで、500°Cまでの昇温時間は 5 分間であり、アニール後は約 1 時間程度炉中で放冷した。

ガラス上に成膜した TNO 薄膜の X 線回折(XRD)パターンおよび断面 TEM 像を図 2 に示す。as grown 薄膜($T_s=250^\circ\text{C}$)では、アナターゼ型(101)の X 線回折ピークのみが認められ(図 2(a))、断面 TEM 観察から、直径 100 nm 程度の結晶粒からなる多結晶体であることがわかった(図 2(b))。アニール前後の XRD パターンを比較したところ、大きな差異はみられない(図 2(a))。一方、 T_s =室温で堆積させた as grown 薄膜はアモルファス構造であったが(図 2(c)、2(d))、水素アニール後にアナターゼ(101)のピークが成長していることから、アニールにより結晶化が進行したと結論できる。アモルファスからアナターゼが選択的に結晶化

するのは、内部応力とギブス自由エネルギーからすでに説明されている¹⁶。アモルファスから結晶化する際に、Nb が Ti サイトに置換しているのか疑問が残るが、後述のように Nb は Ti サイトに置換していると結論した。

3.2 電気伝導特性

一般に、電気伝導特性を議論する際には、結晶粒内と結晶粒界の特性を分けて考える必要がある。TNO エピタキシャル薄膜は、結晶粒同士の配向性が良いために結晶粒界の接合がよく、結晶粒内の抵抗のみを考えるだけでよい⁷。しかし、多結晶体では粒界に起因する抵抗をいかに抑えるかが課題となる。従来の ITO や ZnO、SnO₂ では主に *s* 電子が伝導電子となっているのに対し、TNO では *d* 電子が電気伝導を担っている。したがって、*d* 電子の波動関数の異方性が大きいと、粒界での軌道間の重なりを十分に保つことができず、低い ρ が実現できないのではないかと危惧された。*d* 電子系の透明導電体として期待された Nb ドープ SrTiO₃ はエピタキシャル薄膜では低抵抗であるが、多結晶体では高抵抗であることが例として挙げられる¹⁷。

心配しつつ実験を進めたところ、我々は高い ρ の as grown 薄膜を還元雰囲気下でアニールすることにより、 ρ を劇的に減少させることに成功した(図 3)。 $T_s=250^\circ\text{C}$ で合成した as grown 薄膜は、 $\rho(300\text{K})=4.5\times 10^{-1}\ \Omega\text{cm}$ と高い ρ を示し、温度依存性も半導体的 ($d\rho/dT < 0$) である。しかし、これを還元アニールすると ρ は 2 桁以上減少し、 $\rho(300\text{K})=1.6\times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ まで低下した¹⁸。 T_s =室温の場合、抵抗変化はさらに劇的であり、as grown 薄膜の $\rho(300\text{K})=63\ \Omega\text{cm}$ は、アニールによって約 6 桁減少し、 $\rho(300\text{K})=5.4\times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ となる¹⁹。また、 ρ の温度依存性は金属的となり、低温で $\rho(10\text{K})=2.4\times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ まで達する。この $\rho(300\text{K})$ 値は、ITO や ZnO 系の典型値の 2 倍程度であり、ガラス上でこの値が実現できたことで、今後の展開が大いに期待される。

低抵抗化した薄膜は非常に高いキャリア濃度 n_e を示す。 $T_s=250^\circ\text{C}$ で成膜した試料では $n_e=1.5\times 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ と見積もられ、ドーピングした Nb 原子の 85% 近くが伝導帯に電子を放出している計算となる(図 4(a))。アナターゼの場合、酸素欠損の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^{20,21}、酸素欠損のみでは $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ 位のキャリアを供給

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ている。これは、酸素欠損からのキャリア生成の寄与が大きいとされる ITO と異なる点である。 T_s =室温でもアニール後は $n_e=1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を示す。TNO 系では、エピタキシャル薄膜とガラス上多結晶体に共通して、Nb が非常に高い活性化率を示すという特徴がある。ここで、活性化率とは、Nb がドナーとして働き、電子を一つ放出する割合である。TNO 薄膜の n_e はほとんど温度依存性を示さず、縮退半導体としての特徴を表す。したがって、Nb ドープに伴って生じる不純物バンドが、Ti 3*d* 準位より構成される伝導バンドの底と重なっていることが示唆される(図 4(b))。

上述のように高い n_e 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 TiO₂ 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 ドープの効果を確認するために、Nb をドーピングしない TiO₂ 薄膜(ノンドープ薄膜と呼ぶ)を作製し、還元アニール処理を行った。その結果、ノンドープ薄膜は as grown において $\rho(300\text{K})=46.3 \text{ } \Omega\text{cm}$ 、還元アニール後は $\rho(300\text{K})=0.28 \text{ } \Omega\text{cm}$ であり、TNO 薄膜ほどの ρ の大きな減少はみられなかった。ノンドープ薄膜と TNO 薄膜を比較すると、as grown ではむしろノンドープ TiO₂ のほうが低い ρ を示す。一方、還元アニールによる ρ の減少は TNO 薄膜の方が顕著である。また、ノンドープ薄膜では還元アニール後にはアナターゼだけでなくルチルも共存していることがわかった。したがって、Nb はアナターゼの安定化に寄与しており、換言すれば、ルチルの生成を抑制しているといえる。Nb をドーピングしたルチルはアナターゼより高い ρ を示すことがわかっており²²、Nb ドープはアナターゼの安定化を通じて低抵抗化に寄与するとともに、キャリア供給源としての機能も果たしているのである。

さらに低い ρ を実現するためには、移動度 μ を向上させる必要があることがわかってきた。Hall 移動度は T_s =室温の薄膜において $\mu(300\text{K}) = 8.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と(図 4(c))、エピタキシャル薄膜のそれ($\mu(300\text{K}) = 16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)⁴ の半分程度である。この Hall 移動度の低下が結晶粒界に起因するものか、あるいは結晶粒内の電気特性によるものかについては今後の検討を要する。

以上、還元アニールにより ρ が劇的に減少し、透明導電体として非常に良い電気特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、 ρ は2倍程度を示すという結果を得ている。また、水素雰囲気下の還元アニールは400°C、5分間で十分であることもわかっている。それではなぜ還元アニールによって ρ が下がるのだろうか。残念ながら現時点では、アモルファスからアナターゼが結晶化するため、という答えしか持ち合わせていない。しかし、薄膜内の酸素量制御が非常に重要であるということは明白である。

3.3 透過率/反射率

図5(a)にアニール後の光の透過率 T と反射率 R を示す(T_s =室温、膜厚120nm)。水素アニールによる大きな変化は見られず、可視光領域では60-80%の透過率を示す。反射率は10%-30%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500nm)、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%程度と低く、透明性は十分確保できている(図5(b))。TNO薄膜の屈折率が高いことは、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。

4. まとめと今後の展望

二酸化チタン系透明導電体は我々の初めての報告からいまだ2年半しか経過しておらず、若い材料である。 ρ の最低値はいまだ記録更新中であり、どこまで下がるか楽しみである。当初 ρ が下がらないのではないかと懸念していたガラス上においても、 $\rho(300K) = 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 、可視光透過率60-80%が確認されたことは、実用化に向けて朗報である。しかし、いまだ不明の点も多い。たとえば、酸素欠損とNb活性化の関係、最適ドーピング量など、研究題材は豊富である。

最後に今後の展望であるが、スパッタリング法を用いてガラス基板上に TiO₂ 系薄膜を成膜し、透明導電性を得ることが急務となろう。これにより大面積化が実現し、本材料の応用範囲が飛躍的に広がる。我々はスパッタリング法による TNO 薄膜の作製にも取り組んでおり、すでに $\rho(300\text{K})=9\times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ を実現していることを付記しておく。このような応用研究とともに、透明導電メカニズムの解析も進めていく予定である。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。

本研究では、多くの方にご協力をいただいた、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、東京大学、および KAST ナノ光磁気デバイスプロジェクトの植田 敦希、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、多くの方々に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。

- ¹ 清野学, “酸化チタン-物性と応用技術”, 技報堂出版, (1991).
- ² K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 8269 (2005).
- ³ 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).
- ⁴ Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 252101 (2005).
- ⁵ 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).
- ⁶ Y. Furubayashi, T. Hitosugi, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 226103 (2006).
- ⁷ 古林 寛、一杉 太郎、日本物理学会誌, 61, 589-593 (2006)
- ⁸ 一杉太郎、古林寛、長谷川哲也、真空、to be published.
- ⁹ U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, 48, 33 (2003).
- ¹⁰ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, 75, 2042 (1994).
- ¹¹ H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, *Solid State Commun.*, 23, 161 (1977).
- ¹² F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 646 (1959).
- ¹³ L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, Z. Zuppiroli, H. Berger, and F. Levy, *J. Appl. Phys.*, 75, 633 (1994).

- ¹⁴ D. D. Mulmi, T. Sekiya, N. Kamiya, S. Kurita, Y. Murakami, and T. Kodaira, *J. Phys. Chem. Sol.*, 65, 1181 (2004) .
- ¹⁵ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976).
- ¹⁶ T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi, *Acta Mater.*, 53, 323 (2005).
- ¹⁷ G. Campet, C. Geoffroy, J. P. Manaud and J. PortierZ. W. SunJ. Salardenne and P. Keou, *Materials Science and Engineering*, B 8, 45 (1991).
- ¹⁸ T. Hitosugi, A. Ueda, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, L86 (2007).
- ¹⁹ 一杉太郎、植田敦希、長谷川哲也、セラミックス 42, 32 (2007).
- ²⁰ 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).
- ²¹ Furubayashi et al. in preparation.
- ²² Hitosugi *et al.* in preparation.

図 1(a) アナターゼ型 TiO_2 の結晶構造。黒丸が Ti、白丸が酸素である。(b)アナターゼ型 TiO_2 の TiO_6 八面体の配置。

図 2 基板温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$ において成膜した $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ (TNO) 薄膜の(a)XRD パターンと(b)断面透過電子顕微鏡 (TEM) 像 (as grown)。(c) $T_s = \text{室温}$ で成膜した薄膜の XRD パターン。(d) as grown TNO 薄膜 ($T_s = \text{室温}$) の断面 TEM 像。

図 3 電気抵抗率 ρ の温度依存性。参考までにアナターゼ型 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ エピタキシャル薄膜の抵抗率を一緒に示した。

図 4(a)キャリア濃度の温度依存性。(b) バンド描像。(c) Hall 移動度の温度依存性。

図 5(a)透過率 T および反射率 R の波長依存性 ($T_s = \text{室温}$ 、膜厚 120 nm)。(b) 吸収率 A の波長依存性 ($T_s = \text{室温}$)。

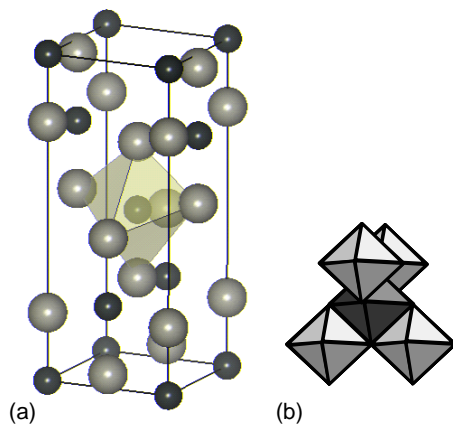


図 1

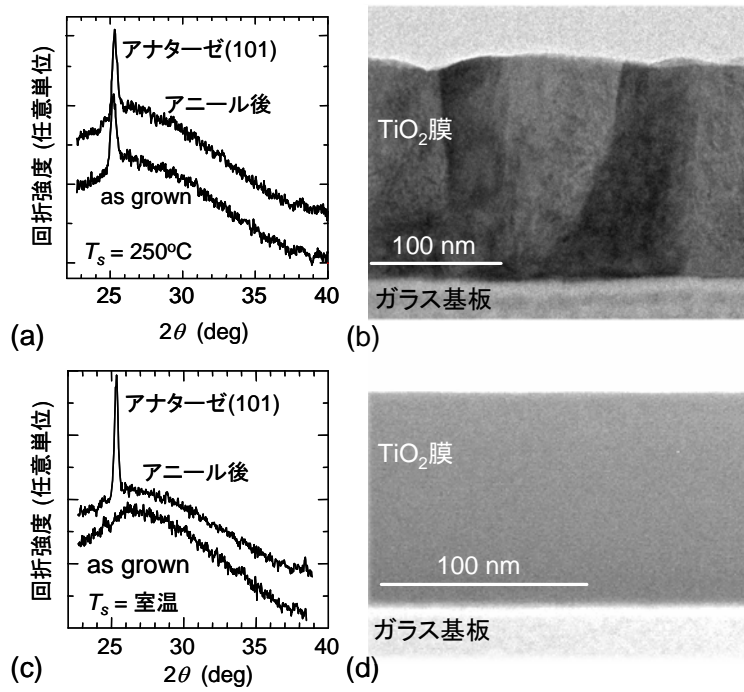


図 2

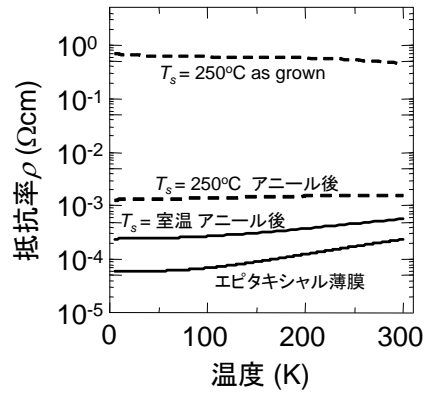
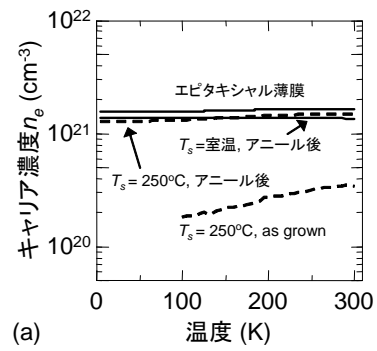
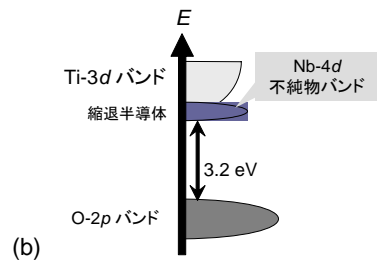


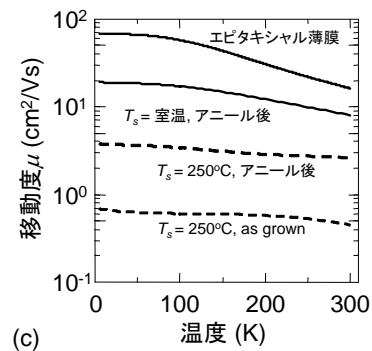
図 3



(a)



(b)



(c)

図 4

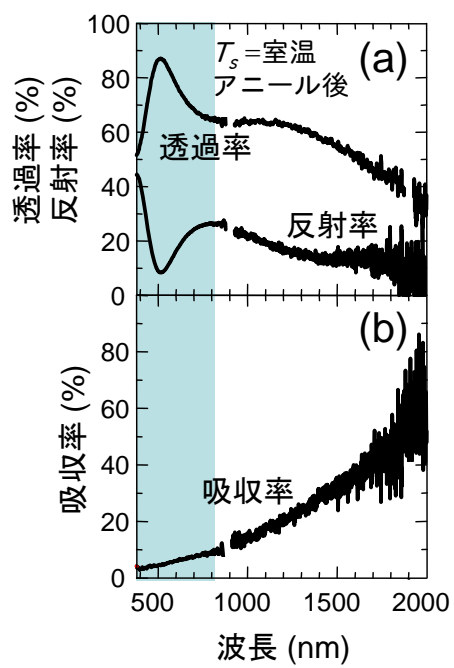


図 5