スパッタ法による二酸化チタン系透明導電膜の成膜技術と特性

山田 直臣^{*1}・一杉 太郎^{*1,*2,†}・長谷川哲也^{*1,*2}

Sputter Deposition of Anatase Titanium Dioxide Transparent Conducting Films

Naoomi YAMADA^{*1}, Taro HITOSUGI^{*1,*2,†} and Tetsuya HASEGAWA^{*1,*2}^{*1}Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST), 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213-0012, Japan^{*2}Department of Chemistry, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0013, Japan

(Received January 9, 2008, Accepted April 5, 2008)

We report recent progress on sputter-deposition of $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ polycrystalline (poly-TNO) thin films as ITO-alternative transparent conductor. In order to achieve low resistivity (ρ) in TNO, it is necessary to introduce oxygen deficiencies into anatase phase. However, growth of poly-TNO films on glass under relatively reducing atmosphere tends to stabilize the rutile phase with higher resistivity. We overcame this difficulty by developing a bi-layer technique using a TNO seed-layer, which prevents the formation of the rutile phase even under reducing deposition conditions. As a result, we succeeded in directly fabricating poly-TNO films with ρ of $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ and visible transmittance of 60~80%, although we still need to further improve these properties towards practical applications. By comparing carrier transport properties between poly-TNO films obtained by different synthesis routes, we discuss on material parameters that govern resistivity of poly-TNO films.

1. はじめに

可視光に対して透明かつ金属的な電気伝導性を示す透明導電体は、現在のオプトエレクトロニクスにおいて重要な役割を担っている。たとえば、平面型ディスプレイ (FPD) や太陽電池、各種発光デバイス等の透明電極として不可欠な存在である¹⁾。透明導電体として最もよく知られているのが、Sn をドーブした In_2O_3 (ITO) である。ITO 薄膜は低い抵抗率 ρ ($\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) と優れた可視光透過率 T_{vis} ($\sim 80\%$) を容易に両立できるため、現在最も広く用いられている¹⁾。しかしながら、近年、ITO の主要構成元素である In の枯渇が懸念されている。その一方、FPD の普及が急速に進んでおり、今後も透明導電体の需要は増え続けるものと予測される。したがって、In のような希少金属を含まない「脱 In」の透明導電体の探索が緊急の課題になっている。

このような背景の中、我々の研究グループは、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) により作製した Nb あるいは Ta をドーブしたアナターゼ型の TiO_2 エピタキシャル薄膜が優良な透明導電体であることを見出した²⁻⁵⁾。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。このことは、我々の研究グループ以外の研究機関でも確認されており、PLD 法^{6,7)} やスパッタ法⁸⁾ によるエピタキシャル薄膜で低い ρ と高い透明性が得られている。最近では、ガラス上に形成したアナターゼ型の Nb ドープ TiO_2 (TNO) 多結晶薄膜でも、 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 台の低い ρ と高い可視光透過率 T_{vis} が得られることがわか

ってきた^{9,10)}。このように、TNO は透明導電体として高いポテンシャルを有している。さらに、 TiO_2 は地殻中に豊富に存在しているので元素枯渇の懸念がなく、安価なばかりでなく、毒性の心配もない。それゆえ、 TiO_2 を母材とした透明導電膜が開発できれば、ITO の有力な代替候補になりうる。

我々は、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。これまでの取り組みの中で、低い ρ 抵抗率を有する TNO 多結晶薄膜を得るためには、アモルファスの TNO 薄膜をガラス上に形成し、それを還元性雰囲気中でアニールして結晶化させることが有効であることを報告してきた^{9,10)}。例えば、PLD 法でアモルファス薄膜を作製した場合には $\rho = 4.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ⁹⁾、スパッタ法を用いた場合には $\rho = 6.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ¹¹⁾ が得られている。透明導電体としての実用化の目安は $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ といわれている¹²⁾。したがって、上記の ρ は実用特性に迫る値であり、アモルファス薄膜を還元性雰囲気下で結晶化させる手法が極めて有効な手法であることがわかる。現在、よりいっそうの低抵抗化を目指して、成膜とアニールの両プロセスを改良することに取り組んでいる。

上記に加えて、還元性アニールすることなく、as-deposited の多結晶薄膜で高い透明導電性を得ることに取り組んでいる。これまで as-deposited の多結晶薄膜で透明導電性を実現することは試みられてきたが、低い ρ は得られていない。PLD 法を用いた場合で $\rho = 1.5 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ ¹³⁾、スパッタ法の場合では $\rho \sim 1.7 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ¹⁴⁾ あるいは $1.9 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ ¹⁵⁾ という報告がなされている。しかし、これらの ρ はいずれもアモルファス薄膜をアニールする手法で作製した多結晶薄膜と比して 2~6 桁程度高い。ごく最近、我々は、アナターゼ型構造を有する「TNO シード層」をガラス上に形成し、その上に還元条件 (低酸素分圧) で TNO 薄膜を形成すると、これまでの報告よりも ρ を 1 桁以上低くできることを見出した ($\rho \sim 1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)。実用レベルの ρ と比べ

^{*1} 財神奈川科学技術アカデミー (KAST) (〒213-0012 神奈川県川崎市高津区坂戸 3-2-1)

^{*2} 東京大学大学院理学系研究科化学専攻 (〒113-0013 東京都文京区本郷 7-3-1)

[†] 現所属：東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

てまだ開きはあるものの、as-deposited 多結晶薄膜で低い ρ を実現できるきっかけは得られたと考えている。本稿では、この TNO シード層を用いた as-deposited 多結晶薄膜の成膜技術について紹介する。

2. アナターゼ型 TiO_2

本稿で紹介するスパッタ成膜技術では、 TiO_2 の結晶構造を制御することに主眼がある。ここでは、 TiO_2 がとり得る結晶構造、ならびにそのスパッタ条件依存性について簡単に紹介する。

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 ($a=b=0.3782\text{ nm}$, $c=0.9502\text{ nm}$) とルチル型 TiO_2 ($a=b=0.4584\text{ nm}$, $c=0.2953\text{ nm}$) である(今後それぞれ、アナターゼ、ルチルと呼ぶ)¹⁶⁾。熱力学的な最安定相はルチルであり、アナターゼは準安定相である。アナターゼとルチルの結晶構造を、それぞれ、**Fig. 1(a)** と **(b)** に示す。この二つの結晶構造は TiO_6 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の4つの稜を、ルチルは2つの稜を共有してネットワークを作っている。アナターゼでは共有している稜の数が多いため、伝導帯を形成する Ti の $3d$ 軌道同士の重なりが大きく、電気伝導に有利であると定性的に予測できる。実際、伝導帯の

Fig. 1 Crystal structure of (a) anatase- and (b) rutile-type TiO_2 .

Fig. 2 Relationship between sputter-deposition parameters (substrate temperature and $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ flow ratio) and crystal structure of TNO polycrystalline films on glass.

有効質量は、アナターゼが $0.5\sim 1.5 m_0$ (m_0 は自由電子の質量)^{17,18)} と比較的小さいのに対し、ルチルの場合は $20 m_0$ ¹⁹⁾ と大きい。両者のうちで透明導電性はアナターゼでのみ発現する。

アナターゼ多結晶薄膜を物理的气相法で作製するには、基板温度をやや低くして、高めの酸素分圧(酸化条件)で成膜することが好ましいことが知られている^{20,21)}。**Fig. 2** に、ガラス上へ $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタ法で TNO 薄膜を作製したときの、成膜パラメータ(スパッタ圧力を 1 Pa としたときの $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 流量比 $f(\text{O}_2)$ と基板温度)と薄膜の結晶構造の関係を示す。この図から、低酸素分圧(還元条件)で成膜した場合には、低抵抗化に不利なルチルが生成することがわかる。しかし、アナターゼに高い導電性を付与するには酸素欠損を多量に導入(強還元)する必要がある^{9,10,13)}ので、還元条件、すなわちルチルが生成しやすい条件でアナターゼ型多結晶を成膜しなければならない。したがって、透明導電性の TNO 多結晶薄膜を得るには、低酸素分圧条件でいかにして強還元されたアナターゼを作るか、ということに焦点が絞られる。

3. シード層を用いた強還元アナターゼ薄膜の成膜

TNO 薄膜の成膜には、RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには、 $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ 焼結体ターゲットを用い、基板には無アルカリガラスと LaAlO_3 (LAO) (100) 基板を使用して多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜を同時に成膜した。成膜圧力は 1 Pa とし、スパッタガスには Ar と O_2 の混合ガスを用いた。Ar と O_2 の流量比 $f(\text{O}_2)$ は、 $0\sim 1\%$ の間で変化させた。また、基板温度 T_s に関しては、ガラス上への適用を考えて $250\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲とした。

Fig. 3(a) と **(b)** は、それぞれ、LAO(100)上とガラス上へ、 $T_s=400^\circ\text{C}$, $f(\text{O}_2)=0.35\%$ で同時成膜した試料の X 線回折パターンである。LAO 上ではアナターゼ型 TNO がエピタキシャル成長しており、 $\rho=3.6\times 10^{-4}\ \Omega\text{ cm}$ という低い値が得られる。それに対して、ガラス上では、**Fig. 2** から推測できるとおり、ルチル型多結晶薄膜が生成しており、その ρ は $1.7\times 10^0\ \Omega\text{ cm}$ で、エピタキシャル薄膜と比して約 4 桁も高くなる。ガラス上で ρ 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。一方の LAO 基板を用いた場合には、基板の拘束力によってルチル型構造になるのを防ぎ、強く還元されたアナターゼ型構造が実現できている。この結果、LAO 基板上では低い ρ を得ることができるものと考えられる。したがって、ガラス表面にアナターゼを安定化させる拘束力を持たせることができれば、 ρ の低い強還元アナターゼ型多結晶薄膜を実現できるものと推察される。

そこで次に、いかにガラス基板表面にアナターゼを安定化させる拘束力を持たせるかについて考えよう。**Fig. 2** を見るとわかるとおり、 T_s をやや低くし、 $f(\text{O}_2)$ を増した酸化条件にすればアナターゼ型多結晶をガラス上に作製することができる。たとえば、 T_s を 250°C まで低下させて、かつ、 $f(\text{O}_2)$ を 1% まで増やすと、結晶性の良好なアナターゼ型の

多結晶薄膜が得られる (Fig. 3(c)). ただし, この場合には, 得られる薄膜は還元不足であるので ρ は高くなってしまう ($\rho \sim 10^2 \Omega \text{ cm}$). 我々は, この酸化条件で形成した TNO をシード層として用いれば, ガラス基板表面にアナターゼを安定化させる拘束力を持たせることができると考えた. すなわち, TNO シード層を形成したガラス基板上へ, 還元条件で TNO の成膜を行えば, 強還元アナターゼがシード層に対してエピタキシャル的に成長することが期待できる (Fig. 4).

そこで, Fig. 4 に示した通り, ガラス上に 30 nm のシード層を $T_s = 250^\circ\text{C}$, $f(\text{O}_2) = 1\%$ (酸化条件) で形成し, その上に $T_s = 400^\circ\text{C}$, $f(\text{O}_2) = 0.35\%$ (エピタキシャル薄膜の場合に最も低い ρ が得られる条件) で強還元層を膜厚 150 nm になるように膜厚形成した (以下, 2 層 TNO 多結晶薄膜). XRD 測定の結果, 狙い通りにアナターゼ型の多結晶が得られることが確認できた (Fig. 3(d)). この試料の ρ は $8.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ であり, 先述のシード層を形成していない場合 ($\rho = 1.7 \times 10^0 \Omega \text{ cm}$) と比べて 1 桁以上低い値が得られた. しかし, この ρ では実用的な透明導電体としては不十分である. より低い ρ を得るため, さらに強還元層の成膜

条件を最適化した.

4. 成膜条件の最適化

ガラス上の 2 層 TNO 多結晶薄膜のキャリア輸送特性は, 強還元層成膜時の $f(\text{O}_2)$ に強く依存する. 室温における ρ , キャリア濃度 (n_e), そして Hall 移動度 (μ_H) を強還元層成膜時の $f(\text{O}_2)$ に対してプロットしたものが Fig. 5(a) ~ (c) である. 比較として, LAO 上に単層で作製した薄膜についてもプロットした. この図を見ると, LAO 上とガラス上 (2 層 TNO 多結晶薄膜) とで, $f(\text{O}_2)$ に対する ρ の振る舞

Fig. 4 Schematic illustration of bi-layer deposition technique.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a) TNO epitaxial film on LAO (100) substrate ($T_s = 400^\circ\text{C}$ and $f(\text{O}_2) = 0.35\%$), (b) TNO polycrystalline film on glass ($T_s = 400^\circ\text{C}$ and $f(\text{O}_2) = 0.35\%$), (c) TNO polycrystalline film on glass ($T_s = 250^\circ\text{C}$ and $f(\text{O}_2) = 1.0\%$), and (d) bi-layer TNO film on glass. The bi-layer TNO film was fabricated according to the procedure as shown in Fig. 4.

Fig. 5 Carrier transport properties at room temperature, (a) resistivity ρ , (b) carrier density n_e and (c) Hall mobility μ_H , of bi-layer TNO films on glass (open symbols), as functions of $f(\text{O}_2)$ during deposition of reduced layer. Also, ρ , n_e and μ_H of single-layer TNO films on LAO (100) substrate (closed symbols) are plotted for comparison.

いがまったく異なっていることがわかる。

2層 TNO 多結晶薄膜では、強還元層成膜時の $f(\text{O}_2)$ が減少するにともない、 ρ は急激に低くなる。 $f(\text{O}_2)=0.05\%$ のときに ρ は最も低くなり、 $\rho=1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ が得られる。酸素導入量をさらに減少させて $f(\text{O}_2)=0\%$ にすると ρ はやや上昇する。 $f(\text{O}_2)=0\%$ まで減少させると、アナターゼとルチルの混相多結晶薄膜になることが原因である。ここで得られた ρ の最低値は、これまで報告されてきた as-deposited 多結晶薄膜のものに比べて1~2桁低い。実用レベルの ρ とはまだ開きがあるが、ガラス上の as-deposited 多結晶薄膜において低い ρ を実現するためのきっかけは得られたと考えている。

他方、LAO 基板上的薄膜においては、 ρ の $f(\text{O}_2)$ 依存性は、ガラス上の場合とはまったく異なる。ガラス上では、 $f(\text{O}_2)=0.05\%$ 近傍の狭い領域でしか低い ρ が得られないのに対して、LAO 上では $f(\text{O}_2)=0.15\sim 0.5\%$ の比較的広い範囲で $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ という低い ρ のエピタキシャル薄膜が得られる。 $f(\text{O}_2) \leq 0.1\%$ では、エピタキシャル薄膜が得られず、ルチルとアナターゼが混在した多結晶になるので ρ は大きくなってしまふ。 ρ が最も低くなる $f(\text{O}_2)$ (以下、最適 $f(\text{O}_2)$) は、先述のとおり $f(\text{O}_2)=0.35\%$ のときである ($\rho=3.6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)。LAO 上とガラス上で ρ の $f(\text{O}_2)$ 依存性が異なるのは、以下で述べるように、 μ_{H} の $f(\text{O}_2)$ 依存性が大きく異なるからである。

次に、 n_e と μ_{H} の $f(\text{O}_2)$ 依存性について比較してみよう。Fig. 5(b)を見るとわかるように、LAO 上とガラス上で、 n_e にはほとんど差がない。また、いずれの場合においても $f(\text{O}_2)$ 依存性は小さい。一方、 μ_{H} は、 $f(\text{O}_2)$ に強く依存する (Fig. 5(c))。したがって、先述した、 ρ の $f(\text{O}_2)$ 依存性は、 μ_{H} の $f(\text{O}_2)$ 依存性で決まっている。ガラス上の2層 TNO 多結晶薄膜では $f(\text{O}_2)$ を0.35%から0.05%まで減らすと、 μ_{H} は2桁以上の増大を示す。それに対し、LAO 上では、エピタキシャル成長する $f(\text{O}_2)$ の範囲 ($\geq 0.15\%$) では、 μ_{H} の $f(\text{O}_2)$ 依存性はそれほど大きくはない。なぜこのような違いが生じるのであろうか？

今のところ、直接的な証拠は得られていないが、以下のように推測している。本研究で得られた多結晶薄膜では、後述するように、キャリアの輸送が粒界散乱により支配されると予想される。多結晶薄膜の成膜では、 $f(\text{O}_2)$ の増加にともなって、結晶中に取り込まれる酸素だけでなく、粒界に吸着する酸素が増大し、粒界ポテンシャルを押し上げるであろう。その結果、 μ_{H} が $f(\text{O}_2)$ の増大にともなって減少するものと考えられる。またエピタキシャル薄膜では、多結晶薄膜に比べて粒界が少なく、結晶方位が揃っているため、粒界がキャリア輸送へ及ぼす影響が相対的に小さいと考えられる。そのため、 μ_{H} の $f(\text{O}_2)$ 依存性が小さいものと思われる。

5. キャリア輸送特性

作製方法が異なる TNO 薄膜の輸送特性を比較してみよう。比較するのは、本研究で得られた最も低い ρ を有する2層 TNO 多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜、そして、我々がこれまで報告してきた、スパッタ法で成膜したアモルファス

薄膜を真空アニールによって結晶化させた多結晶薄膜 (以下、アニール多結晶薄膜)¹¹⁾である。

Fig. 6(a)~(c)は、 ρ , n_e そして μ_{H} を温度に対してプロットした図である。Fig. 6(a)から、作製方法によって ρ が大きく異なることがわかる。 n_e に関しては、作製方法によって差はなく、 $1.5\sim 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にある (Fig. 6(b))。 1×10^{21} 台の高い n_e が、作製方法に依らず、容易に得られることは、他の透明導電体にはない TNO の著しい特徴である。作製方法によって顕著な差が見られるのは、 μ_{H} である (Fig. 6(c))。エピタキシャル薄膜が最も大きく (300 K において $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)、その次がアニール多結晶薄膜 (300 K において $5.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) であり、最も小さいのが本研究の2層 TNO 多結晶薄膜 (300 K において $3.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) である。上述した ρ の差は、この μ_{H} の差が反映されている。2層 TNO 多結晶薄膜において、さらに低い ρ を得るためには、 μ_{H} の向上が必要不可欠である。

2層 TNO 多結晶薄膜とアニール多結晶薄膜とで、同じ多結晶薄膜であるにもかかわらず、 μ_{H} に大きな差がある。例えば300 K において、2層 TNO 多結晶薄膜の μ_{H} ($3.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は、アニール多結晶の μ_{H} ($5.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の半分程度である。また、2層 TNO 多結晶薄膜とアニール多結晶薄膜とで、 μ_{H} の温度依存性が異なっている。 μ_{H} が比較的大きいアニール多結晶薄膜では、温度の低下にともなって

Fig. 6 Temperature dependence of (a) resistivity ρ , (b) carrier density n_e and (c) Hall mobility μ_{H} of TNO thin films fabricated by various techniques. Black lines are for bi-layer TNO polycrystalline film, gray lines are for TNO polycrystalline film fabricated by annealing of sputtered amorphous phase, and dashed lines are for sputter-deposited epitaxial film on LAO substrate.

μ_H は増大する（エピタキシャル薄膜と同様の傾向）。このことから、アニール多結晶薄膜においては、PLD 法による TNO エピタキシャル薄膜¹⁸⁾同様、光学フォノン散乱がキャリア輸送を支配していると考えられる。それに対して、2層 TNO 多結晶薄膜では、温度の低下にともなう μ_H の増大が観察されない。アニール多結晶薄膜とは支配的な散乱機構が異なっている可能性が高い。これらの違いは何に起因するのであろうか？

この違いの原因を調べるために、アニール多結晶薄膜と2層 TNO 多結晶薄膜の組織観察を行った。アナターゼの屈折率は異方性を有するので、結晶粒が十分に大きい多結晶薄膜であれば、偏光顕微鏡によって組織観察をすることが可能である。Fig. 7(a)と(b)は、それぞれ、アニール多結晶薄膜と2層 TNO 多結晶薄膜の偏光顕微鏡像である。アニール多結晶薄膜では、結晶粒を明瞭に観察することができる。これから見積もった結晶粒のサイズは10 μm 程度である。一方、Fig. 7(b)の2層 TNO 多結晶薄膜では、結晶粒が非常に小さく、偏光顕微鏡によって観察することができない。原子間力顕微鏡 (AFM) 観察によると (Fig. 7(b)挿図)、2層 TNO 多結晶薄膜の結晶粒サイズは<1 μm である。つまり、本研究で得られた2層 TNO 多結晶薄膜は、アニール多結晶薄膜と比べて、結晶粒径が約1桁小さい (μ_H は約1/2)。したがって、多結晶薄膜のキャリア輸送には粒界散乱が寄与しており、結晶粒径の小さい2層 TNO 多結晶薄膜では、粒界散乱の寄与が大きくなるために μ_H が小さくなると推察される。また、粒界散乱が熱電子放出型²²⁾であるとすれば、粒

界散乱による移動度は熱活性型になるので、先述の光学フォノン散乱（移動度が負の温度係数を有する）と重畳した場合には、移動度の温度依存性が小さくなると考えられる。これは、2層 TNO 多結晶薄膜の μ_H がほとんど温度依存性を示さない (Fig. 6(c)) ことと矛盾しない。2層 TNO 多結晶薄膜の移動度を向上させるために、結晶粒径を大きくして粒界の影響を小さくすることが今後の課題であると考えている。

6. 光学特性

Fig. 8(a)は、本研究で得られた最も低い抵抗率 ($\rho=1.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) を有する多結晶薄膜の透過率 T と反射率 R である。可視光領域では、透過率60~80%、反射率10~30%であり、可視光透過率は、ITO 薄膜と比較するとやや低い値を示す。これは、可視光領域における TNO 薄膜の屈折率 ($\sim 2.4^{23}$) が ITO の屈折率 ($\sim 2.0^{24}$) よりも大きいことによる反射率が高くなることに起因している。しかし、 $100 - T - R$ で見積もった吸収は可視光領域において10%以下であり、透明性は十分に確保できている (Fig. 8(b))。TNO 薄膜の屈折率が高いということは、ガラス基板 (屈折率 ~ 1.5) 上では干渉色が生じやすいというデメリットになりうる。しかしながら、例えば化合物半導体などの高屈折基材上に形成する場合には屈折率のマッチングが良く、透過率を上げることが可能であると考えられる。このような観点から、TNO 薄膜を Si 系薄膜太陽電池に用いる検討もなされている²⁵⁾。

7. 今後の展望

実用化研究の観点からの最重要課題は、移動度を向上させて低抵抗率化をはかり、実用的な指標である $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を達成することである。そのためには、結晶粒径を増大させて粒界散乱の寄与を低減することが重要である。大きな結晶粒を実現できるプロセスの開発を中心に据えて研究を行っていききたい。

Fig. 7 Polarized optical micrograph images of TNO polycrystalline films fabricated by (a) annealing sputter-deposited amorphous film and (b) bi-layer deposition technique.

Fig. 8 Optical properties, (a) transmittance and reflectance and (b) absorption of bi-layer TNO film.

また、我々は、電気伝導の異方性についても着目している。アナターゼ型構造は異方性を有しているので、電気伝導も異方的なはずである。実際、c軸方向の有効質量が、a軸方向の有効質量に比べて、数倍大きいということがわかってきた。したがって、多結晶薄膜とエピタキシャル薄膜との ρ の開きには、粒界散乱の寄与に加えて、この電気伝導の異方性が関与している可能性が高い。今後、TNO多結晶薄膜の配向性を制御する工夫も必要になってくるであろう。本研究では、酸化条件で成膜した無配向のTNO薄膜をシード層として用いたが、その他の材料でガラス上に配向し易く、かつ、アナターゼとの格子マッチングが良好なものがあれば、それをシード層として採用すれば、配向性を制御すること可能になるであろう。この方面からもアプローチしていきたい。

以上のような実用的な研究だけでなく、透明導電性の発現メカニズム等の基礎的な研究にも取り組んでいく予定である。特に、TNOにおける電気伝導のメカニズムについては、不明な点が多々ある。これを解明することができれば、実用化研究も加速するものと信ずる。

8. おわりに

スパッタ法を用いてガラス上に形成したアナターゼ型TNO多結晶薄膜で、ポストアニール処理をすることなく、 $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の低い抵抗率を達成できることを紹介した。低い抵抗率のTNO多結晶薄膜を得るには、「強く還元されたアナターゼをつくる」というシンプルな指針に集約される。本稿で紹介した、TNOシード層を用いる成膜技術もこの指針に則っている。今後は、この指針に加え、結晶粒径の増大と配向性の制御が低抵抗化のキーポイントになってくるものと思われる。この取り組みによって、実用的な TiO_2 系透明導電膜をポストアニールなしで実現できることを期待している。

TiO_2 系透明導電膜は、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。ITOやZnO系透明導電膜の研究は20年以上の歴史があることを考えると、 TiO_2 系透明導電膜はこれからの成長が楽しめる材料である。低抵抗率の TiO_2 系多結晶薄膜を得るための指針は極めてシンプルである。今後、数多くの研究者が TiO_2 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。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助言をいただきました。お礼申し上げます。

〔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) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Thin Solid Films., **496** (2006) 157.
- 5) Y. Furubayashi, T. Hitosugi and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 226103.
- 6) 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.
- 7) S. X. Zhang, S. Dhar, W. Yu, H. Xu, S. B. Ogale and T. Venkatesan: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 112113.
- 8) M. A. Gillispie, F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins and D. S. Ginley: J. Appl. Phys., **101** (2007) 033125.
- 9) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 212106.
- 10) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) 5275.
- 11) N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa: Tech. Dig. 17th Photovoltaic Science & Engineering Conf., Fukuoka, Japan, 2007 (Int. PVSEC-17, Fukuoka, 2007) p. 845.
- 12) K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya: Thin Solid Films, **102** (1983) 1.
- 13) T. Hitosugi, A. Ueda, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys., **46** L86 (2007).
- 14) M. A. Gillispie, M. F. A. M. van Hest, M. D. Dabney, J. D. Perkins and D. S. Ginley: J. Mater. Res., **22** (2007) 2832.
- 15) S. Y. Guo, W. N. Shafarman and A. E. Delahoy: J. Vac. Sci. Technol. A, **24** (2006) 1524.
- 16) U. Diebold: Surf. Sci. Rep., **48** (2003) 33.
- 17) H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Lévy: J. Appl. Phys., **75**, 2042 (1994).
- 18) Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, M. Otani, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa: J. Appl. Phys., **101** (2007) 093705.
- 19) H. P. R. Frederiske: J. Appl. Phys., **32** (1961) 2211.
- 20) S. Schiller, G. Beister, W. Sieber, G. Schirmer and E. Hacker: Thin Solid Films, **83** (1981) 239.
- 21) D. Wicaksana, A. Kobayashi and A. Kinbara: J. Vac. Sci. Technol. A, **10** (1992) 1479.
- 22) J. Y. W. Seto: J. Appl. Phys., **46** (1975) 5247.
- 23) G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong and D. P. Norton: J. Appl. Phys., **93** (2003) 9537.
- 24) I. Hamberg and C. G. Granqvist: J. Appl. Phys., **60** (1986) R123.
- 25) H. Natsuhara, K. Matsumoto, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa and K. Sato: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **90** (2006) 2867.