

スパッタ法で作製した二酸化チタン系透明導電膜の低抵抗化

先端材料開発セクター

透明性と導電性を同時に示す透明導電体には、現在、スズを添加した酸化インジウムが実用的に用いられています。しかし、インジウムが希少元素で供給に不安があることから、代替材料の開発が強く求められています。代替材料の一つとして注目されている二酸化チタン系透明導電膜について、工業的製法であるスパッタ法で低抵抗化した成果をご紹介します。この研究は、都産技研と東京大学、神奈川科学技術アカデミー（現・神奈川県立産業技術総合研究所）が実施した共同研究です。

ITO 代替透明導電膜の開発

透明性と導電性を同時に示す透明導電膜は、フラットパネルディスプレイや太陽電池など、光と電気を扱うデバイスに不可欠な材料です。現在、スズを添加した酸化インジウム (ITO) が実用的に用いられていますが、主成分であるインジウムは希少元素であり、供給に不安があることから、代替材料の開発が強く求められています。

2005年に開発された Nb ドープアナターゼ型 TiO₂ (TNO) 透明導電膜¹⁾は、インジウムフリーであることに加え、TiO₂を母体とすることに由来する高い耐薬品性や高屈折率など、ITOに無い特長を有する新しい透明導電膜として注目されています。

TNO 透明導電膜の製品化・実用化には、実験室的製法ではなく、大

面積・低コストで量産できる工業的製法により、電流の流れやすい低抵抗な膜を得ることが必要です。しかし、透明導電膜の工業的製法として一般的な RF マグネトロンスパッタリング法で作製した TNO 多結晶薄膜 (スパッタ膜) は、実験室的製法であるパルスレーザー堆積 (PLD) 法で作製した TNO 多結晶薄膜 (PLD 膜) よりも高抵抗であることが報告されていました (表1)。

そこで、スパッタ膜の低抵抗化を目指しました。

実験内容

まず、少量の酸素を混合したアルゴン雰囲気下で、非晶質の TNO 薄膜を、RF マグネトロンスパッタリング法で成膜しました。この際、従来の条件に加え、アルゴン雰囲気下のガスの全圧であるプロセス圧力条

件をいくつか変化させることを試みました。

つぎに、非晶質の TNO 膜を、300℃、60分の条件で加熱し、多結晶薄膜としました。さらに、水素雰囲気中、600℃で60分間のアニール処理を行い、過剰酸素を除去して透明導電膜としました。

X線回折測定により、薄膜の結晶構造がアナターゼ型 TiO₂であることを確認しました。また、膜厚測定の結果は約 150 nm で、堆積レートは約 2.5 nm/分だとわかりました。

スパッタ膜の低抵抗化

表2に、TNO 多結晶薄膜の輸送特性の測定結果と、透過電子顕微鏡 (TEM) による断面観察像をまとめました。非晶質薄膜成膜時のプロセス圧力が低くなるほど、コントラストはより均質になり、PLD 膜に類似

してることがわかりました。薄膜が均質になることで、電子の移動度が高くなり、結果、抵抗率を下げることができます。注目すべき点は、0.5 Pa において、PLD 膜に匹敵する、最も低い抵抗率と最も高い移動度を実現したことです。すなわち、透明導電膜の工業的製法として一般

的なスパッタ法にプロセス圧力の変化を加えることで、PLD 法と同等の低抵抗率を達成することができました。これにより、TNO 透明導電膜の量産が実現でき、製品試作可能な面積での成膜や、異なる薄膜との多層化などが可能となりました。今後さらに、研究・開発を進めていきます。

参考文献

- 1) Y. Furubayashi. et al., Appl. Phys. Lett. 86, 2521011, (2005) .
- 2) T. Hitosugi et al., J. Vac. Sci. Technol. A 26(4), 1027 (2008) .

表2 本研究で作製した TNO 透明導電膜の輸送特性と断面 TEM 像

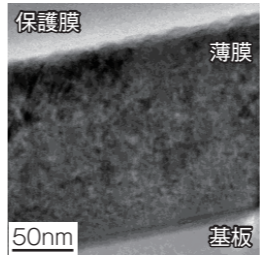
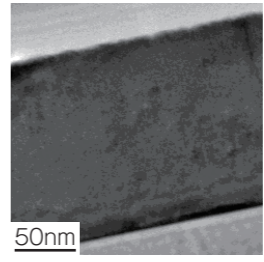
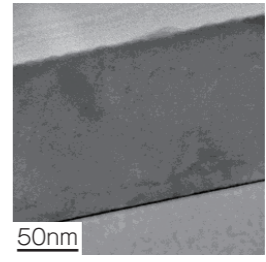
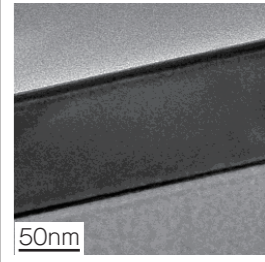
成膜法	RF マグネトロンスパッタリング法 (工業的製法)			(比較) PLD 法 (実験室的製法)
プロセス圧力 / Pa	1	0.75	0.5	0.05
抵抗率 / Ω cm	1.8 × 10 ⁻³	9.2 × 10 ⁻⁴	5.8 × 10 ⁻⁴	5.7 × 10 ⁻⁴
キャリア濃度 / cm ⁻³	2.0 × 10 ²¹	1.8 × 10 ²¹	1.2 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²¹
移動度* / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	2.0	3.8	9.2	8.1
断面 TEM 像				

表1 TNO 透明導電膜に関する過去の研究例²⁾

成膜法	RF マグネトロンスパッタリング法 (工業的製法)	パルスレーザー堆積 (PLD) 法 (実験室的製法)
プロセス圧力 / Pa	1	0.05
抵抗率 / Ω cm	9.5 × 10 ⁻⁴	5.7 × 10 ⁻⁴
キャリア濃度 / cm ⁻³	1.7 × 10 ²¹	1.4 × 10 ²¹
移動度* / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	3.9	8.1

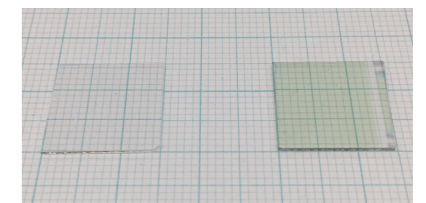
*固体物質中でのキャリア (TNO 透明導電膜においては電子) の移動のしやすさ。キャリア濃度または移動度が高くなると低抵抗な薄膜となるが、キャリア濃度が高くなると透明性が低下する。低抵抗と透明性とを両立するためには高移動度、低キャリア濃度であることが望ましい。

Key Point

透明導電膜と二酸化チタン (TiO₂)

金属は電気をよく通しますが光 (可視光) を反射します。黒鉛も電気を通しますが可視光を吸収してしまいます。透明で電気をよく通す膜を作製するためには、およそ 3eV (電子ボルト) 以上のバンドギャップを有し可視域で透明な半導体材料を利用します。

TiO₂ は古くから白色塗料や化粧品、光学薄膜などに広く使われており、自然界に豊富に存在する安全な材料です。また最近では、光触媒や色素増感太陽電池の材料などとしても応用が進められています。TiO₂ の代表的な結晶構造にはアナターゼ型とルチル型の 2 種類がありますが、透明導電体となるのはこのうちアナターゼ型だけです。



(左) ガラス基板 (右) TNO 薄膜成膜後



TNO 透明導電膜の電気抵抗