

透過電子顕微鏡による Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の膜内構造観察小川 大輔<sup>\*1)</sup> 中尾 祥一郎<sup>\*2)</sup> 森河 和雄<sup>\*1)</sup> 廣瀬 靖<sup>\*2,3)</sup> 長谷川 哲也<sup>\*2,3)</sup>Microstructural analysis of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> transparent conductive films by transmission electron microscopeDaisuke Ogawa<sup>\*1)</sup>, Shoichiro Nakao<sup>\*2)</sup>, Kazuo Morikawa<sup>\*1)</sup>, Yasushi Hirose<sup>\*2,3)</sup>, Tetsuya Hasegawa<sup>\*2,3)</sup>

キーワード: 透明導電膜, 透過電子顕微鏡, 酸化物半導体, 酸化物エレクトロニクス

Keywords: Transparent conducting film, Transmission electron microscopy, Oxide semiconductor, Oxide electronics

## 1. はじめに

透明性と導電性を併せ持つ透明導電膜は、タッチパネルや太陽電池など、光と電気を扱うデバイスに不可欠な材料である。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る。しかしながら、ITO は主成分であるインジウムが希少元素であり、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る。

2005 年に開発された Nb ドープアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (TNO) 透明導電膜<sup>(1)</sup>は、インジウムフリーであることに加えて、二酸化チタンを母体とすることに由来する高い耐薬品性や高屈折率<sup>(2)</sup>、また伝導度の広い可変性<sup>(3)</sup>などの特長を有する新規透明導電膜であり、ITO の有力な代替材料である。

TNO の製品化・実用化に向けては、スパッタ法など工業的製法で成膜することが必要である。しかしながら、RF マグネトロンスパッタ法で作製した TNO 多結晶薄膜 (スパッタ膜) は、パルスレーザー堆積法で作製した TNO 多結晶薄膜 (PLD 膜) より高抵抗<sup>(4)</sup>であることが報告されている。

両者の膜構造の違いは透過型電子顕微鏡 (TEM) によって研究<sup>(4,5)</sup>されており、スパッタ膜には PLD 膜には見られない不均質なコントラストが観察される。このコントラストは膜内の不均質さを反映している。スパッタ膜の低抵抗化のためには均質な膜を得ることが重要と予想される。

従来、このコントラストはスパッタダメージによると考えられてきた。しかしながら、高いプロセス圧力 ( $P_w$ ) に起因する膜密度の揺らぎ (空隙前駆体) も同様のコントラストを生じ得ることが報告されている<sup>(6)</sup>。

本研究ではこのような背景を踏まえ、スパッタ膜の低抵抗化を実現すべく、スパッタ膜の膜構造の  $P_w$  依存性を調べた。

## 2. 実験

2.1 TNO 透明導電膜の作製 非晶質の TNO 薄膜を RF マグネトロンスパッタ法で無アルカリガラス基板上に成膜した。Ti/Nb 比が 94/6 のターゲットを用いた。基板加熱は行わなかった。ガスは Ar に少量の酸素を混合した。 $P_w = 0.50, 0.75, 1.00$  Pa とした。比較のため、PLD 膜も作成した。PLD 膜の成膜条件の詳細は文献<sup>(7)</sup>のとおりである。得られた非晶質の TNO 膜を、電気炉を用いて 573 K、60 分の条件で加熱し、多結晶の TNO 薄膜とした。さらに、イメージ炉を用いて、水素雰囲気中、873 K で 60 分間アニールして過剰酸素を除去し、透明導電膜とした。

2.2 TNO 透明導電膜の評価 X 線回折測定により、試料の結晶構造がアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> であることを確認した。触診式段差計を用いた膜厚測定の結果は約 150 nm であり、堆積レートは約 2.5 nm/min であることがわかった。抵抗率、キャリア濃度、Hall 移動度を、Van der Pauw 測定と Hall 効果測定により求めた。薄膜内の微細構造観察は、集束イオンビームにより加工した試料の TEM 観察により行った (加速電圧 300 kV)。

## 3. 結果および考察

図 1 に、抵抗率、キャリア濃度、ならびに Hall 移動度の酸素比率依存性を示す。 $P_w$  が低いほど、抵抗率は低く、キャリア濃度は低く、移動度は高くなる傾向を示した。

図 2 に、TNO 多結晶薄膜の断面 TEM 像を示す。 $P_w$  が低くなるほど、コントラストはより均質になり、PLD 膜に近付くことがわかった。また、 $P_w$  を低くするほど表面粗さの小さな薄膜が得られていることから、 $P_w$  の減少とともにシャドウイング効果が抑制されることがわかった。低い  $P_w$  においては、高いエネルギーをもった Ar によりスパッタダメージは増加するが空隙前駆体の生成は抑制されることがから、これらの結果は TEM 像で観られる不均一なコントラストが、従来のスパッタダメージによるものではなく膜密度

事業名 平成 27 年度 基盤研究

\*1) 先端材料開発センター

\*2) 神奈川科学技術アカデミー

\*3) 東京大学

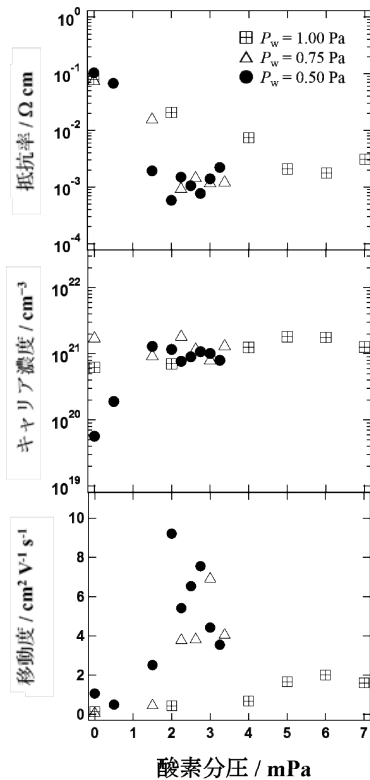


図1. TNO 薄膜の抵抗率, キャリア濃度, 移動度の  $P_w$  と酸素比率に対する依存性

のゆらぎに由来することを示している。

表1は、断面 TEM 像を観察した試料の輸送特性まとめたものである。注目すべき点として、 $P_w = 0.50$  Pa において、PLD 膜に匹敵する、最も低い抵抗率と最も高いホール移動度を示した。また、 $P_w$  を低くするとキャリア濃度が低下する結果が得られており、この点を改善することによって、さらなる低抵抗化が期待できる。

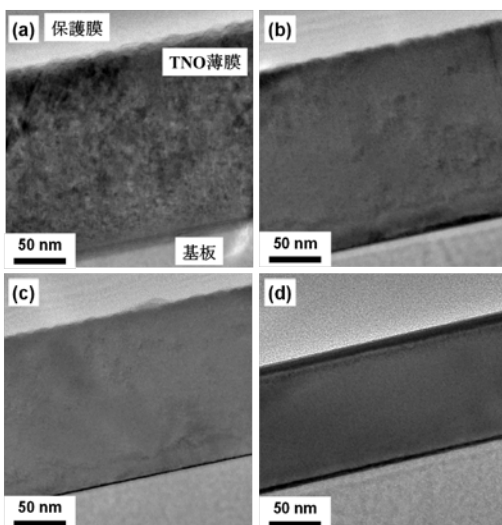


図2. TNO 薄膜の断面 TEM 像 (a) スパッタ膜 ( $P_w = 1.00$  Pa), (b) スパッタ膜 ( $P_w = 0.75$  Pa), (c) スパッタ膜 ( $P_w = 0.50$  Pa), (d) PLD 膜 ( $P_w = 0.05$  Pa)

表1. 本研究で作製した TNO 薄膜の輸送特性

製法	スパッタ法			PLD 法	
	$P_w / \text{Pa}$	1.00	0.75	0.50	0.05
抵抗率 / $\Omega \text{ cm}$		$1.8 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$	$5.7 \times 10^{-4}$
キャリア濃度 / $\text{cm}^{-3}$		$2.0 \times 10^{21}$	$1.8 \times 10^{21}$	$1.2 \times 10^{21}$	$1.4 \times 10^{21}$
移動度 / $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$		2.0	3.8	9.2	8.1

#### 4. まとめ

スパッタ法と PLD 法の二通りの製法で得られた TNO 透明導電膜の膜内構造と輸送特性を調べた。スパッタ法において  $P_w$  が、膜内構造と輸送特性の双方に大きく影響することを見出した。薄膜の断面 TEM 観察により、 $P_w$  が低くなるほど、均質な膜構造となり、また低抵抗率な薄膜となることが明らかになった。この結果は、スパッタ膜に観られる不均質なコントラストは、スパッタダメージではなく、膜密度むらに由来することを示している。注目すべき点として、 $P_w = 0.50$  Pa において、PLD 膜に匹敵する、最も低い抵抗率と最も高いホール移動度を示した。 $P_w$  を低くするとキャリア濃度が低下する結果が得られており、この点を改善することによって、さらなる低抵抗化が期待できる。

(平成 28 年 6 月 28 日受付, 平成 28 年 7 月 28 日再受付)

#### 文 献

- (1) Y. Furubayashi et al.: "A Transparent Metal: Nb-Doped Anatase  $\text{TiO}_2$ ", Appl. Phys. Lett., Vol.86, p.2521011 (2005)
- (2) J. Kasai et al.: "Properties of  $\text{TiO}_2$ -based transparent conducting oxide thin films on GaN(0001) surfaces", J. Appl. Phys., Vol.107, p.053110 (2010)
- (3) I. Jeon et al.: "Indium-free inverted organic solar cells using niobium-doped titanium oxide with integrated dual function of transparent electrode and electron transport layer", Adv. Electron. Mater., Vol.1, p.1500341 (2016)
- (4) T. Hitosugi et al.: "Structural study of  $\text{TiO}_2$ -based transparent conducting films", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.26 (4), p.1027 (2008)
- (5) N. Oka et al.: "Transparent conductive Nb-doped  $\text{TiO}_2$  films deposited by reactive dc sputtering using Ti-Nb alloy target, precisely controlled in the transition region using impedance feedback system", Appl. Surf. Sci., Vol.301, p.551 (2014)
- (6) R. Messier and R. C. Ross: "Evolution of microstructure in amorphous hydrogenated silicon", J. Appl. Phys., Vol.53, p.6220 (1982)
- (7) S. Nakao et al.: "Effects of reductive annealing on insulating polycrystalline thin films of Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$ : recovery of high conductivity", J. Semicond., Vol.37, pp.022001-1 (2016)