

大気開放型 CVD 法を用いた Nb:TiO₂ 膜の合成と抵抗率Synthesis and resistivity of Nb-doped TiO₂ films by atmospheric chemical vapor deposition technique

(長岡技科大) ○小林望・菊田剛史・小松啓志・大塩茂夫・戸田育民・齋藤秀俊

Nagaoka Univ. Tech.

○N. Kobayashi, T. Kikuta, K. Komatsu, S. Ohshio, I. Toda, H. Saitoh

E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

(緒言) ニオブ添加酸化チタン(Nb:TiO₂)膜は、新規透明導電膜としての応用が期待されており、多くの研究者の注目を集めている¹⁾。Nb:TiO₂膜の抵抗率は、膜中の Ti と Nb 含有量に大きく依存する。例えば、ヘリコン波励起プラズマを用いて得られる Nb:TiO₂膜は、Nb 2 mol%で $4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 、Nb 10 mol%で $3.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の抵抗率が得られると報告されている²⁾。一方、我々は大気開放型化学気相析出(CVD)法を用い、抵抗率 $4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ の Nb:TiO₂膜を得た³⁾。そして、大気開放型 CVD 法で得られる Nb:TiO₂膜は膜中の Ti と Nb 含有量を変化させることで、導電性が変わると考えた。そこで、本研究では大気開放型 CVD 法を用いて、Nb と Ti の有機金属錯体原料の供給比を変えて Nb:TiO₂膜を合成し、Ti 及び Nb 含有量が抵抗率に及ぼす影響を明らかにした。

(実験方法) Ti の原料には、オルトチタン酸テトライソプロピル Ti [OCH(CH₃)₂]₄(TTIP, 東京化成工業株式会社)を使用した。Nb の原料には、ペンタ-*i*-プロポキシニオブ Nb(O-*i*-C₃H₇)₅ (榊高純度化学研究所)を使用した。これらの原料を大気開放型 CVD 法を用いて気化させ、Nb:TiO₂膜を堆積した。基板にはパイレックスガラス(松浪硝子工業株式会社)を使用した。原料は加熱された気化器に挿入し、Nb 原料を 180℃、Ti 原料を 160℃でそれぞれ気化させた。Ti 有機金属錯体原料の供給量は 0.65g (Sample 1,3)及び 1.16g(Sample 2,4)とした。Nb の有機金属錯体原料の供給量は 0.49g (Sample1,2)及び 0.94g (Sample 3,4)とした。チャンバー及びノズル内は H₂(3%)+Ar(97%)混合ガスで充填した。気化原料供給ノズルと基板の距離は 15.0 mm に固定した。堆積時間は 5 分とした。加熱台温度は 400℃とした。試料の構造解析は X 線回折(XRD)法を用いて行った。試料の抵抗測定は四端子法(K-705RS, 共和理研製)を用いて行い、試料の抵抗率を算出した。堆積物中に含有する Nb と Ti の元素分析には ICP-OES (SPS4000, セイコーインスツルメンツ製)を用いた。

(結果と考察) Figure 1 に Sample1-4 の Nb/Ti の原料供給割合を示す。Nb/Ti の原料供給割合はそれぞれ Sample1 が 0.42、Sample2 は 0.75、Sample3 は 0.82、そして Sample4 は 1.44 であった。Figure 2 にガラス基板上的堆積物の XRD パターンを示す。Sample 1,3 は ICDD カードによる物質同定より TiO₂ アナターゼ相(ICDD card No:00-021-1272)に由来する(101)、(112)、(105)、(211)の回折線、Sample 4 は (101)、(200)、(211)の回折線が得られた。一方、Sample 3 では TiO₂ アナターゼ相に由来するピークは全く確認されなかった。抵抗率を算出したところ、それぞれ Sample 1 は 0.96 $\Omega \text{ cm}$ 、Sample 3 は 40.9 $\Omega \text{ cm}$ だった。得られた堆積物についての ICP-OES 分析結果は当日詳細に発表を行う予定である。

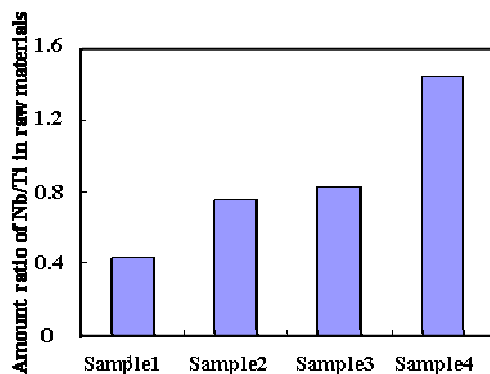


Fig. 1. Amount ratio of Nb/Ti in raw materials, Sample 1-4.

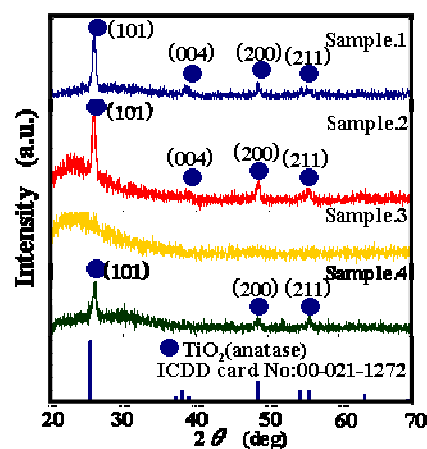


Fig. 2. XRD patterns of obtained films deposited on glass substrates, Sample1, Sample2, Sample3 and Sample 4.

- 1) A. Fouda et al, J. Vac. Sci. Technol. B, **29** (2011) 1071.
- 2) X. Lu et al, Adv. Funct. Mater., **20** (2010) 509-515.
- 3) 第 74 回秋季応用物理学会学術講演会予稿集 19a-C7-15 (2013).