19a-PA4-4

マイクロ波水素プラズマによる a-TiO_2 の多結晶化と伝導特性の改善

Polycrystallization of a-TiO_2 Thin Films and Improvement of Electric Conductivity of The Films by Microwave Hydrogen Plasma Treatment

山梨大学 大学院医学工学総合研究部
°湯艶，荒井哲司，佐藤哲也，中川清和
Univ. of Yamanashi, Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering
°Yan Tang, T.Arai, T. Sato, K. Nakagawa
E-mail: tetsu-sato@yamanashi.ac.jp

【序】我々は、色素増感太陽電池の多孔質ナノクリスタル酸化チタン薄膜を低温かつ大面積に合成するプロセス技術の開発に取り組んでいる。これまでにマイクロ波放電プラズマ（MWP: Microwave plasma）照射により、非晶質 TiO_2 薄膜を短時間に結晶化できることを明らかにした [1-2]。今回、液相析出法（LPD: Liquid Phase Deposition）により合成した非晶質酸化チタン(a-TiO_2)を水素のマイクロ波放電プラズマにより加熱・結晶化した際に、薄膜の導電性が著しく改善されることを見出したので報告する。

【実験】$(NH_4)_2TiF_6$ と B_2O_3 の混合水溶液（80℃）にスライドガラス基板を浸し、約 50nm TiO_2 薄膜を形成した。水晶振動子マイクロ波バランス法により、TiO_2 の析出質量をその場・実時間計測し、析出膜厚を換算した。TiO_2 付きスライドガラスから 1.5cm^2 に切り出した基板を、無限線路型マイクロ波発生装置(SST 製)を用いて、MWP により加熱表面処理し放射温度計を用いて温度を計測した。用いた放射温度計の測定可能な最低温度は 300℃である。水素の MWP 処理後、四端子法により抵抗率（ρ）を求め、放電圧力や放電時間依存性について検討した。また、TiO_2 の RF スパッタ法により室温で a-TiO_2 薄膜（～80nm）を合成し、同様に MWP 処理後の電気特性や物性を LPD の場合と比較した。X 線光電子分光法（XPS）により化学結合状態を、レーザーラマン散乱分光法により結晶性を、UV-VIS-NIR 吸光光度計により透過率を評価した。

【結果と考察】Fig.1 に LPD で形成した a-TiO_2 薄膜（50nm）の MWP 照射における温度変化の圧力依存性を示す。放電圧力が 30Pa の場合、照射後 30 秒で表面の TiO_2 の還元が終了し、約 750℃に到達し、ガラス基板の溶融により変形した。他の場合には、照射後 60 秒で表面還元が終了することが分かった。ガラスの耐熱温度以下でかつ TiO_2 の結晶化に有効な圧力は 90Pa であることが分った。

抵抗率の放電圧力依存性について調べたところ、加熱前には、高抵抗（>200MΩ）であるが、MWP により著しく減少し、90Pa の圧力の場合に最小値となり、ρ= 0.22Ω・cm となった。RF スパッタで形成した薄膜を同様の条件（90Pa、3min）で加熱した場合には ρ= 2.7Ω・cm であり、LPD 処理した場合には抵抗率はこれに比べ約一桁小さくなった。加熱後の TiO_2 表面は、酸素欠損状態であることが XPS により確認された。

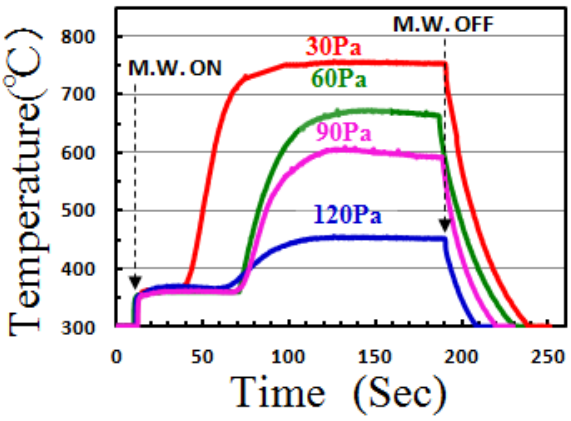

Fig1. Dependence of the temperature profiles on hydrogen pressure as a function of time during MWP irradiation of TiO_2 film

MWP 加熱のメカニズムは、主に薄膜表面における水素原子同士の再結合反応に伴う生成熱に加え TiO_2 の誘電加熱と考えられる。LPD で形成した多孔質薄膜の場合には表面積が大きいために水素の再結合による加熱効率が高いと考えられる。MWP 加熱による導電性の向上の要因は、非晶質 TiO_2 粒子の結晶化に伴う融着（ネッキング）と、酸素欠損による伝導性に起因するものと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、JST シーズ発掘試験（861600038）の補助により行われた。

【参考文献】

[1]佐藤哲也、他，2009年秋季第56回応用物理学会学術講演会，31a-ZT-13, p.238/I (2009).
[2]　T. Sato et. al., PVSEC-21, 2D-5P-45 (2011).

© 2014 年　応用物理学会