

TiO₂系透明導電体の新進展

Recent progress in TiO₂-based transparent conductor

○長谷川 哲也^{1,2,3} (1. 東大院理、2. KAST、3. JST-CREST)

○Tetsuya Hasegawa¹ (1. Univ. of Tokyo, 2. KAST, 3. JST-CREST)

E-mail: hasegawa@chem.s.u-tokyo.ac.jp

Nb をドーピングしたアナターゼ型 TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂; TNO) は、In フリー透明導電体として期待されるばかりでなく、化学的手安定性が高い、屈折率が高いなど特徴を生かした新たな応用も模索されている。TNO をガラス上に作製するプロセスとしては、室温で成膜したアモルファス体を還元雰囲気下でアニールして結晶化させる方法が確立しており、比較的容易に 10⁻⁴ Ωcm 台中盤の低抵抗を実現できる。本稿では、最近の進展として、さらなる低抵抗に向けた配向制御、並びに実用化に際し避けて通れない問題であるプロセスウインドウの拡大について報告する。

1) ナノシートを用いた配向制御

TNO は大きな有効質量の異方性を示す ($m_{ab} \sim 0.5$, $m_c = 2-5$) ため、ガラス上の多結晶膜でも、c 軸配向させることでさらなる導電性の向上が見込める。本研究では、無機ナノシートをシードとする配向制御について試みた。具体的には、ガラス基板を Ca₂Nb₃O₁₀ ナノシート (厚さ 1.5 nm、横方向 μm サイズ) の懸濁液に浸し、まばらにナノシートを付着させた後、アモルファス TNO の堆積・結晶化を行った。その結果、ナノシートを核として c 軸配向した結晶が横方向に成長し、最終的には最大数十 μm 四方の結晶がガラス全面を覆うことを見出した。抵抗率 ρ は 3.6×10^{-4} Ωcm に達し、この値は単結晶エピタキシャル膜と同程度である。

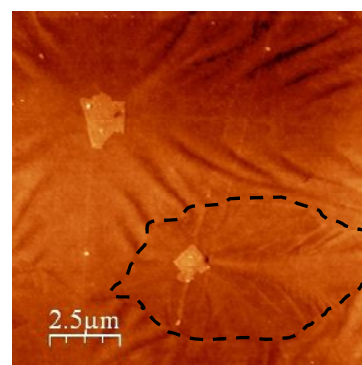


図 1. ナノシートをシードとする c 軸配向 TNO 膜の AFM 像 (ACS Nano, 8, 6145 (2014))

2) 2 段階アニールによるプロセスウインドウの拡大

アモルファスのアニールによる結晶化は簡便な方法であるが、得られた多結晶薄膜の ρ はアモルファス作製時の酸素分圧 (P_{O_2}) に強く依存し、 P_{O_2} が最適値から僅かにずれただけで ρ が大きく上昇する、すなわちプロセスウインドウが狭いという問題があった。

そこで、多結晶膜の構造を詳しく調べたところ、高抵抗 TNO 膜ではクラックが生じていることを突き止めた。

さらに、クラックの発生を抑えるため、低温での結晶化アニール(大気中 300℃)と高温での還元アニール(水素雰囲気下 600℃)を組み合わせた 2 段階アニールを導入した。その結果、広い P_{O_2} で再現性良く低抵抗を達成することに成功した。

発表では、TNO の特性を生かした新たな応用についても述べる予定である。

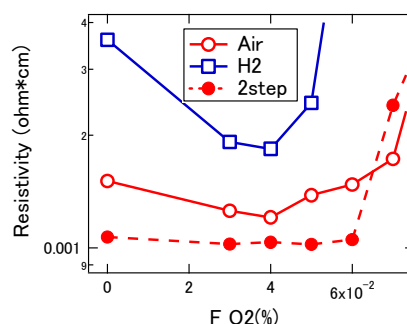


図 2. TNO の抵抗率の成膜時酸素流量依存性