マイクロ波加熱を用いた Nb ドープ TiO_2 薄膜の固相結晶化
Solid phase crystallization of Nb-doped TiO_2 thin films using microwave heating

東工大 物質理工 [1]、東大院理 [2]、JST さきがけ [3]
°(B)保崎正道 [1]、松久将之 [1]、遊馬博明 [1]、中尾祥一郎 [2]、長谷川哲也 [2]、清水亮太 [1,3]、西尾和記 [1]、和田雄二 [1]、一杉太郎 [1]
Tokyo Tech[1], Univ. of Tokyo[2], JST-PRESTO[3]
°(B)M. Hosaki[1], M. Matsuhisa[1], H. Asoma[1], S. Nakao[2], T. Hasegawa[2], R. Shimizu[1,3], K. Nishio[1], Y. Wada[1], and T. Hitosugi[1]
E-mail: hosaki.m.aa@m.titech.ac.jp

[序]: 薄膜結晶化の手法として、非晶質の薄膜に対して熱処理を行う固相結晶化法がある。我々のグループでは、この固相結晶化法によりガラス基板上に高い透明性(内部透過率: >60%)と低抵抗率(~10^{-4} Ωcm)を示す Nb ドープ TiO_2(TNO)薄膜の作製に成功している[1]。固相結晶化の加熱手法は様々あるが、本研究ではマイクロ波を用いた加熱法に着目した。その理由は次の二点である。マイクロ波の吸収特性は物質ごとに異なり(吸収選択性)、微小体積(基板に対して~10^{-4} 倍)の薄膜のみを加熱対象にできるため、高効率かつ迅速に加熱が可能となる[2]。また、物質内部から均一に加熱することができるため、結晶性の向上が期待できる。しかしながら、TNO 薄膜の固相結晶化にマイクロ波加熱が用いられた報告はない。そこで本研究では、非晶質 TNO 薄膜に対して固相結晶化を試みた。その結果、高い可視光透過性と低い電気抵抗を示すアナターゼ型 TNO 薄膜の作製に成功したので報告する。

[実験]: RF マグネトロンスパッタを用いてガラス基板上に非晶質 TNO 薄膜を作製した。基板温度は室温、放電中の全圧を 1.0 Pa に固定し、RF-150W でアルゴンに対する酸素の流量比を 0.1%-0.2%と変化させて 25 min 成膜を行った(膜厚 ~100 nm)。ターゲットには $Ti_{0.94}Nb_{0.06}O_2$(直径 2 インチ)を用いた。作製した非晶質 TNO 薄膜について、マイクロ波照射装置(2.45 GHz)を用いて N_2 ガスフロー環境下で加熱処理を行った。薄膜の構造評価には X 線回折(XRD)を用いた。また、電気抵抗を四端子法により測定した。

[結果]: マイクロ波の照射出力と薄膜の温度変化の関係を Fig. 1 に示す。ある時刻(Fig. 1 では~13 sec)を境に急激にマイクロ波の吸収特性が向上し、急峻な加熱が可能であることがわかった。Fig. 2 に酸素比率 0.15%で成膜した加熱前の非晶質 TNO 薄膜と、マイクロ波加熱処理を行った TNO 薄膜の XRD パターンを示す。非晶質薄膜(黒)ではガラスのハローパターンのみであったが、マイクロ波加熱を施したサンプル(赤)ではアナターゼ 101 の回折を観測した。わずか 15 秒程度の加熱時間でアナターゼ相へと結晶化していることがわかる。さらに、これらの TNO 薄膜の電気抵抗率を室温にて測定した。非晶質 TNO 薄膜では 5.8 Ωcm を示したのに対して、マイクロ波加熱によって結晶化した TNO 薄膜では 1.4×10^{-3} Ωcm と低抵抗化した。以上のように、マイクロ波を用いた均一かつ急速な加熱によるアナターゼ型 TNO 薄膜作製に成功し、本手法が固相結晶化に有用であることを実証した。

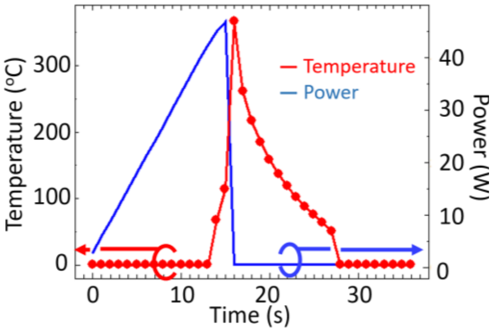

Fig. 1 Relationship between microwave irradiation output and temperature of TNO thin film.

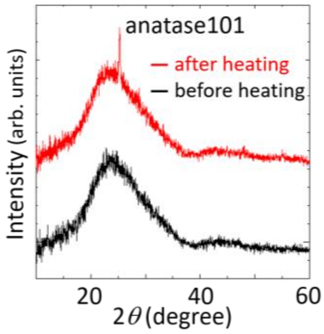

Fig. 2 Out-of-plane XRD patterns before (black) and after (red) microwave heating.

参考文献
[1]. T.Hitosugi *et al.*, Phys. Status Solidi A **207**, 1529 (2010) [2]. D. Mochizuki *et al.*, Chem. Lett. **2012**, 41, 1409-1411