

二酸化チタン系透明電極材料の開発

山田 直臣*, 一杉 太郎**, 長谷川 哲也***

Recent Developments in TiO₂-based Transparent Conductors

Naoomi YAMADA*, Taro HITOSUGI** and Tetsuya HASEGAWA***

(Received Oct 3, 2011)

Recently, Nb-doped anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂; TNO) was discovered to be a transparent conductive oxide (TCO) exhibiting metallic conductivity (resistivity as low as $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ at $x=0.03 \sim 0.06$) without sacrificing its visible transparency. TNO shows unique electronic, optical, and chemical properties which conventional TCOs do not possess. Thus, TNO has gained increasing attention as a next-generation TCO. In this article, recent developments in TNO thin films are presented. In addition, prospective applications of TNO are also discussed.

Keywords: TiO₂, anatase, transparent conductive oxides, thin films

1. はじめに

透明導電体とは、可視光に対して透明な導電体である。一般的に、固体物質においては透明性と電子伝導性は相反する物性である。例えば、透明な物質の代表格であるガラスは絶縁体であり、導電体の代表格である金属は透明ではない。したがって、透明導電体は特異的な物性を示す物質であるといえる。このような透明導電体として、In₂O₃系、ZnO系、SnO₂系などのワイドギャップ酸化半導体が知られており、透明導電性酸化物 (Transparent conductive oxides, TCOs) などと呼ばれている。TCOの薄膜、いわゆる透明導電膜はオプトエレクトロニクスデバイスの基幹材料の一つであり、平面型ディスプレイやタッチパネル、太陽電池や発光デバイス等の透明電極として用いられている¹⁾。最近の液晶テレビやスマートフォンは透明導電膜がなければ、実現できなかったデバイスである。

TCO薄膜の中でもSnドープIn₂O₃ (Indium tin oxide, ITO) 薄膜は、高い導電性と光透過率、そして適度な化学的安定性を有しており、今のところ透明電極材料としては他の追随を許していない。

しかし、ごく最近のオプトエレクトロニクスデバイスの発展に伴い、有機ELディスプレイや色素増感太陽電池、面発光レーザー、フレキシブルディスプレイなど、透明導電膜の活用範囲がますます広がっている。これに伴ってデバイスに応じた多様な特性 (仕事関数、バンドギャップ、屈折率、機械的なフレキシビリティ、抵抗率や光学特性) が透明導電体に要求されるようになってきた。これらのデバイスに用いる透明導電体としてはITOが第一候補となるが、各デバイスが必要とする様々な特性を、ITOだけで担うことは難しくなっている。現状では、さまざまな工夫をこらしITOの特性をチューニングしながら使いこなしているというのが実情である。今後は応用先によって適した透明導電膜を選択できるようにすることが重要になってくよう。透明導電膜のバラエティーが増えれば、各デバイスに最適な透明導電膜を選ぶことができるので、より高効率のデバイスを実現できるはずである。したがって、

*応用化学科 (Department of Chemistry)

**東北大学 原子分子材料科学高等研究機構
(WPI-AMIR, Tohoku University)

***東京大学 理学部 化学科

(Department of Chemistry, University of Tokyo)

様々な特徴を有する新規透明導電体の開発が強く望まれる。

近年、筆者らの研究グループは、Nbをドーブしたアナターゼ型 TiO_2 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$; TNO) がITOに匹敵する導電性と透明性を有することを報告した²⁾。この研究成果をきっかけに、TNO薄膜を透明導電膜として実用化するための研究を進めてきた³⁾。現在では、要求特性が定まれば、それに応じて特性をチューニングできるようになってきており、実用化を視野に入れてよい状況になってきた。本稿では、 TiO_2 系透明導電膜の基礎物性と成膜技術についてまとめ、期待できる応用先について議論する。

2. TiO_2 の基礎物性

2.1 ルチルとアナターゼ

TNOの母体である TiO_2 は複数の結晶構造をとり得るが、実用上重要な結晶型はアナターゼ型 TiO_2 ($a = b = 0.3782 \text{ nm}$, $c = 0.9502 \text{ nm}$, 図1(a))とルチル型 TiO_2 ($a = b = 0.4584 \text{ nm}$, $c = 0.2953 \text{ nm}$, 図1(b))である。ルチル型は熱力学的な最安定相であり、アナターゼ型は準安定相である。この二つの結晶構造は TiO_6 八面体構造のネットワークを考えると理解しやすい。アナターゼは八面体の4つの稜を、ルチルは2つの稜を共有してネットワークを作っている。アナターゼでは共有している稜の数が多いため、伝導帯を形成するTiの3d軌道同士の重なりが大きく、電子伝導に有利であると定性的に予測できる。実際、両者のうちで透明導電現象はアナターゼでのみ発現する。これは、アナターゼ型 TiO_2 の有効質量がa軸方向では0.3-0.6 m_0 (m_0 ; 自由電子の質量)と、従来の透明導電体に匹敵するほど小さいためである。ルチル型は有効質量が大きく ($20 m_0$)、高い導電性は期待できない。したがって、アナターゼ型のTNO薄膜を成長させることが最も重要なポイントである。アナターゼはバンドギャ

ップ3.2 eV程度のワイドギャップ半導体であるので、可視光に対して透明である。

2.2 電子構造

TiO_2 の価電子帯と伝導帯はそれぞれ、主に酸素の2p軌道とチタンの3d軌道から構成される⁴⁾。d軌道から構成される伝導帯を有している点で、 TiO_2 系透明導電体は従来のTCOsと大きく異なる。従来のTCOs (ITO, SnO_2 系, ZnO 系)の伝導帯は、金属元素のs軌道から構成されている。s軌道は軌道の広がり方が等方的で軌道同士の重なりが大きいため電子伝導に有利である。したがってTCOsになりうる酸化物はs電子系に限られると信じられてきた¹⁾。そのため、これまでの新材料の探索は、この指針にしたがって行われてきた。

しかしながら、TNOの発見により、d電子系の酸化物でもTCOになりうることを示された。この意義は非常に大きい。新しいTCO探索の幅をd電子系まで拡張できるようになったのである。つまり、 TiO_2 系透明導電体の発見は、これまでにない新奇な特徴を有するTCOの発見につながる可能性がある。

2.3 ドーピング機構

図2(a)に示すように、アナターゼ型 TiO_2 へNbをドーピングしていくと高い透過率を保ちつつ抵抗率が大きく減少し、 $x \sim 0.05$ 付近で最少の抵抗率 ($\rho \sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) が得られる。これは、5価のNbが4価のTiと置換して伝導電子(キャリア)が放出されるからである(図2(b))。図2(b)中の直線は、ドーピングされたNbがすべて1つずつ電子を放出したと仮定して計算したキャリア濃度である。これを見るとわかる通り、ドーピングされたNbの85%以上が電子を放出している。しかも、Nbドーピングにより電子濃度が 10^{21} cm^{-3} 台まで増大しても透明性が維持される(図2(c)と(d))。

Nbのドーピング機構もTNOが有する他のTCOにはない特徴の一つである。上述の85%を超える活性化率は、ITOにおけるSnの活性化率($\sim 30\%$)と比べて極めて高い。この原因を第一原理計算により探った。

図3(a)と(b)は、アナターゼ型の TiO_2 ($x=0$)とTNO ($x \sim 0.625$)の状態密度である。これより、Nb置換の有無でバンド構造がほとんど変化しないことがわかる。半導体へ不純物をドーピングするとバンドギャップ内に不純物準位が形成されることは、基礎的な固体物理学が教えるところである。しかし、 TiO_2 系においてはそれが当てはまらず、Nbのドーピングによってバンドギャップ内に不純物準位が形成されずにフェルミエネルギー E_F が伝導帯内に移動している(リジッドバンド描像)。図3(c)の部分状態密度を見ると、伝導帯におけるTiとNbのd状態の位置と形状はほとんど

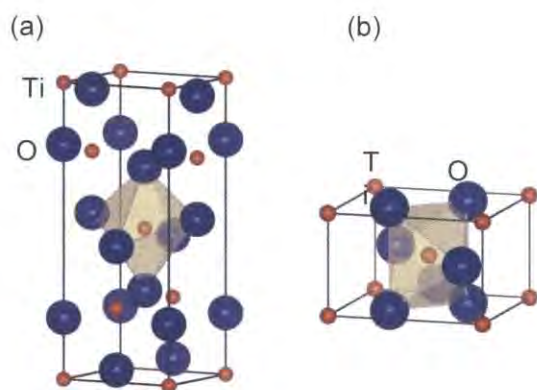


図1 TiO_2 の代表的な結晶構造；(a)アナターゼ型, (b)ルチル型。

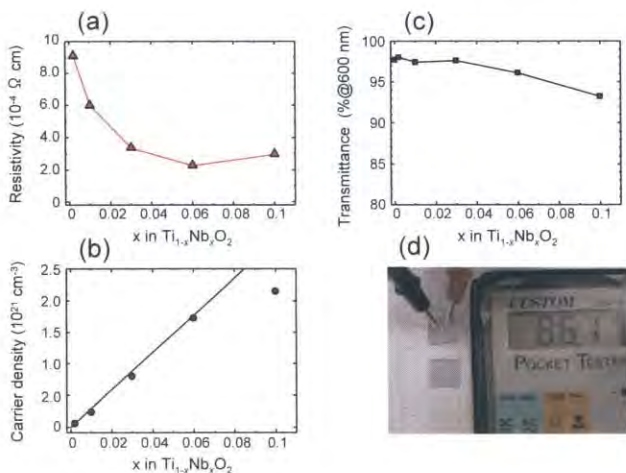


図2 SrTiO₃ (001) 基板上に成長させたTNOエピタキシャル薄膜の(a)抵抗率、(b)キャリア濃度、(c)内部透過率のNb濃度依存性と、(d)TNO薄膜の外観写真。

同じであることがわかる。これは、Nbの4d軌道は伝導帯全体に広がっており、Tiの3d状態と強く混成していることを示している。この結果、Nbが不純物準位を介さず直接伝導帯へ電子を放出し、 E_F が伝導帯内に存在する金属的なバンド構造になる(図3(b))。これが、Nbの高い活性化率と金属的な電子伝導の一因であると考えられる。

2.4 電子伝導の異方性

アナターゼ型TiO₂は、異方的な正方晶をとるばかりでなく、その伝導帯も異方的な3d軌道から形成される。したがって、TNOの電子伝導は異方的であることが推測される。しかしながら、TNOの発見までTiO₂

系の導電性が着目されていなかったこと、また、アナターゼ型TiO₂の良質な大型単結晶が得られないことから電子伝導の異方性については不明のままであった。TNO薄膜の導電性を制御するに当たり、電子伝導の異方性を把握することはきわめて重要なことである。

半導体における電子伝導の異方性は、主に電子の有効質量の異方性から生じる。そこで、Hiroseらは(012)配向したエピタキシャル薄膜の赤外領域における透過・反射率を測定し、Drudeモデルを用いた解析から有効質量の異方性を調べた⁶⁾。その結果、 a 軸方向の有効質量は $m_{<100>} = 0.2 \sim 0.5 m_0$ (m_0 は自由電子の質量)であるのに対し、 c 軸方向においては、その3~6倍重い $m_{<001>} = 0.5 \sim 3.5 m_0$ であることを明らかにした。すなわち、導電性は c 軸方向よりも a 軸方向の方が高いことがわかった。加えて、第一原理計算からも有効質量が大きな異方性を有していることが裏付けられた⁵⁾。ここで得られた結果は、TNO薄膜で透明電極を作製する際に重要な指針を与える。

例えばディスプレイや太陽電池用途の透明電極には、薄膜の面内方向の導電性が高いことが要求される。有効質量の異方性の観点から、このような応用に向けては導電性に有利な a 軸方向を薄膜面内に向けてやればよいということがわかる。すなわち、薄膜の配向性を制御することで、より一層の高性能化が目指せるということである。筆者らは、配向性制御にもすでに取り組んでいる。これに関しては5.1にて述べる。

3. TNO薄膜の成膜とその特性

TiO₂薄膜は、光学薄膜や光触媒薄膜等として古くから研究・開発が行われてきた。それなのになぜ、近年になるまでTiO₂系薄膜が高い導電性を示すことが見いだされなかったのか？TiO₂系透明導電膜の発見は、酸化物薄膜におけるエピタキシャル技術の発展によるところが大きいのである。光学薄膜や光触媒薄膜のような多結晶薄膜に関する研究では、いまだに見出されていないのではないだろうか。

本節では、TNO薄膜の成膜とその特性について紹介する。エピタキシャル薄膜のみならず、多結晶薄膜においても高い導電性が実現できるようになってきた。ここでは、高い導電性の多結晶薄膜を実現する技術とプラスチック基材上への成膜技術について重点を置いて議論する。

3.1 エピタキシャル薄膜

アナターゼ型TiO₂の a 軸長は0.3782 nmであり、これと格子マッチングする各種酸化物単結晶基板上でエピタキシャル成長が可能である。TNO透明導電膜のエピタキシャル成長の代表的な単結晶基板は、SrTiO₃

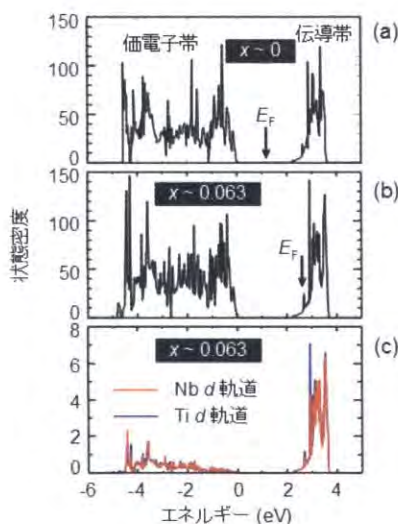


図3 (a)ノンドープのアナターゼ型TiO₂と(b)アナターゼ型TNO ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$: $x \sim 0.63$ に相当)の全状態密度曲線と、(c)TNO中におけるTiとNbのd状態の部分状態密度曲線。

(100) 基板 (STO; $a = 0.3905 \text{ nm}$), LaAlO_3 (100) 基板 (LAO ; $a = 0.3821 \text{ nm}$), $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (001) (LSAT; $a/2 = 0.3868 \text{ nm}$) や LaSrAlO_4 (001) (LSAO; $a = 0.3745 \text{ nm}$) などであり, これらの上に (001) 配向したアナターゼ型 TNO 薄膜が成長する⁷⁾. 先に述べたのとおり, アナターゼ型 TiO_2 は準安定相であるが, 基板と TiO_2 層のエピタキシャル相互作用の結果, アナターゼ型が安定化される (エピタキシャル安定化)⁸⁾.

(001) 配向したアナターゼ TiO_2 のエピタキシャル成長には, パルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition; PLD) 法, スパッタ法, 各種化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法やゾルゲル法などの薄膜堆積法が使用可能である. 今のところ, 高い導電性の TNO エピタキシャル薄膜の報告があるのは, PLD 法とスパッタ法である^{2, 7, 9, 10)}.

図 4(a) はスパッタ法にて LAO (100) 基板上に成長 (基板温度 $T_s = 450^\circ\text{C}$) させた TNO 薄膜の out-of-plane X 線回折 (XRD) パターンである. この図から, 強く (001) 配向したアナターゼ型 TNO が成長していることがわかる. 極点図測定も合わせて行い, エピタキシャル関係が $\text{TNO (001)} \parallel \text{LAO (001)}$, $\text{TNO [100]} \parallel \text{LAO [100]}$ であることも確認した. 上述の他の基板を使用しても同様のエピタキシャル関係である. TNO (004) ピークのロックンガープ測定を行うと, その半値幅は $\sim 0.5^\circ$ であり, 良質な結晶性の薄膜が得られ

ていることがわかった. 断面透過型電子顕微鏡写真 (図 4(b)) から結晶が整然と並んでいることが確認できる. また, $[010]$ 方向から入射させた制限視野電子回折 (Selected Area Electron Diffraction; SAED) 図形からも, 面内配向した TNO 薄膜が得られていることが確認できる.

Hall 効果測定によって決定した, (001) 配向エピタキシャル TNO 薄膜 ($x=0.06$) の抵抗率 (ρ), キャリア (電子) 濃度 (n_e), Hall 移動度 (μ_H) を図 5(a) ~ (c) に示す (図中の (001)-epi). ρ の温度 (T) 依存性は $d\rho/dT > 0$ であり, 金属的な電子伝導であることがわかる (半導体では $d\rho/dT < 0$). 室温付近では, $\rho(300\text{K}) = 2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ が得られており, 実用化されている ITO 薄膜の ρ と同等の値が得られている. すなわち, ここで得られた TNO 薄膜は, 優良な透明導電膜であるといえる. なお, $T < 10 \text{ K}$ の領域においては $\sim 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 台の ρ が得られている. この値は, 同じ $T < 10 \text{ K}$ における ITO 薄膜の値よりも低く, TNO のポテンシャルの高さを示している. 電子濃度 n_e に関しては全温度領域で $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と高い値を示し, Nb の活性化率は 85% である. この高い活性化率は他の TCO にはない特徴であることは先述の通りである. n_e の温度依存性がないことから, 伝導電子は縮退した電子ガスであることがわかる. これは, ρ が金属的な温度依存性を示すことと合致する. 移動度 μ_H は, 温度の上昇とともに減少する. これは, 電子輸送が光学

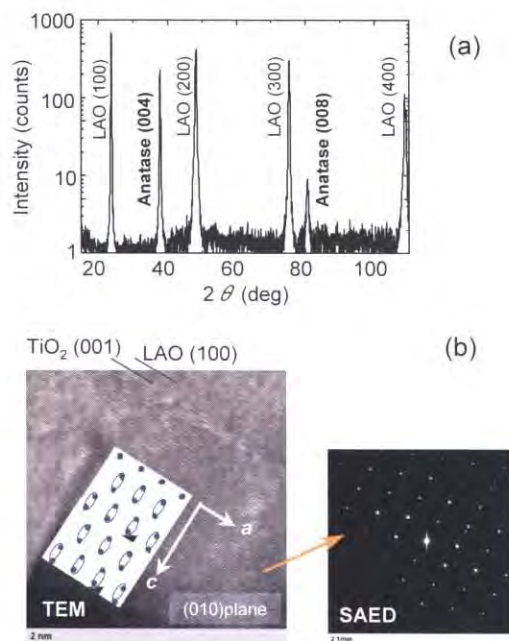


図 4 スパッタ法で LaAlO_3 (100) 基板上に成長させた TNO 薄膜の (a) X 線回折図形と, (b) 断面透過型電子顕微鏡写真と制限視野電子線回折パターン (電子線は $[010]$ より入射)。

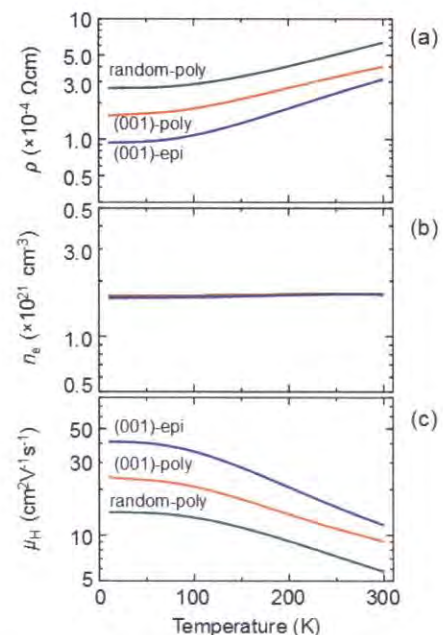


図 5 各種 TNO 薄膜の (a) 抵抗率 ρ , (b) キャリア濃度 n_e , (c) Hall 移動度 μ_H の温度依存性 [(001)-epi: (001) 配向エピタキシャル薄膜, (001)-poly: CNO-NS 上に成長させた (001) 配向膜, random-poly: ガラス上の多結晶薄膜]

フォノンによる電子の散乱に強く影響されていることを示している¹¹⁾。

3.2 多結晶薄膜

上で述べたように、エピタキシャル成長させたTNO薄膜では、容易に従来のTCOに匹敵する電気伝導性を達成することが可能である。しかしながら、TNOを透明電極として各種デバイスへ応用するには、高価な単結晶基板を用いるエピタキシャル薄膜を用いることはできない。実用化のためには、安価なガラス基板上の多結晶薄膜で、同様の導電性を実現する必要がある。加えて、工業的な製造を考えると、大面積基板上へ形成できる成膜法にてTNO薄膜を成膜しなくてはならない。一般的に、透明電極の製造には、大面積基板上へ高速に成膜が可能なスパッタ法が用いられる。そこで、筆者らはスパッタ法を用いてガラス基板上へTNO薄膜を形成し、高い導電性を得ることに取り組んできた。ここでは、この多結晶薄膜の形成技術について技術について述べる。

面白いことに、ガラス基板上へ、高い導電性のエピタキシャル薄膜を成長させるのと同じ条件を適用しても、導電性に乏しい多結晶薄膜しか得ることができない。図6(a)と(b)は、スパッタ成膜時の基板温度(T_s)と酸素分圧(P_{O_2})をパラメータとした相図である¹⁰⁾。図6(a)はLAO(100)基板上、(b)はガラス基板上のものである。LAO上では広い領域でアナターゼ型が得られるのに対し、ガラス上では、条件によって最安定相のルチル相やルチルとアナターゼの混相が得られる。この差異は、LAO上ではエピタキシャル安定化が働く

ことから生じる。着目すべき点は、LAO上で低い抵抗率 $\rho < 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ が得られる領域(図6(a)の薄塗部分)である。低 P_{O_2} かつ高 T_s でアナターゼ型TNOを成長させた時だけに、低い ρ が得られることがわかる。すなわち、還元条件下において、酸素欠損を有するアナターゼ型TNO($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{2-\delta}$; 以下、強還元アナターゼ)が成長した時のみに高い導電性が発現するのである。ガラス上へ同様の還元条件によりTNO薄膜を成膜すると、高抵抗相であるルチル型が生じてしまい(図6(b)の薄塗部分)、高い導電性を示す強還元アナターゼを作ることができない。そのため、TNO透明導電膜の発見が酸化物薄膜のエピタキシャル技術の発展を待たなくてはならなかったのである。

この問題を克服するには、アモルファスのTNOを成膜し、それを還元アニールで結晶化させる手法(以下、固相結晶化法)が有効である。アモルファス TiO_2 からは、アナターゼ型結晶が優先的に生成するので¹²⁾、容易に強還元アナターゼを作ることができる。本手法によって $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 台の ρ を有するアナターゼ型多結晶薄膜を作ることができる。筆者らの研究グループは、PLD法で作製したアモルファス薄膜($x=0.06$)を水素雰囲気中において 500°C でアニールすると $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のTNO多結晶薄膜が得られることを見出した¹³⁾。さらに、アモルファス前駆体の作製に、大面積基板上へ成膜可能なスパッタ法を適用しても同様に $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 台の ρ が得られることもわかった^{14,15)}。固相結晶化法の有効性は、他の研究グループでも確認されている^{16,17)}。アニール時間は、5分程度で十分であるが、さらに短縮するには、Arプラズマの併用が有効であるとの報告がある¹⁷⁾。

図7(a)に示すように、アモルファス前駆体では $\rho > 100 \Omega \text{cm}$ であるが、これを還元アニールして結晶化させると ρ は約6桁減少し、 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ へ到達する。アニール前後のXRDパターンを比較し、アニール後にはアナターゼ型の多結晶になっていることが確認できた。固相結晶化法で作製した多結晶薄膜の電子輸送特性は図5(a)~(c)に示してある(random-poly)。これを見ると、多結晶薄膜の輸送特性はエピタキシャル薄膜のそれとかなり近づいていることがわかる。移動度 μ_H がエピタキシャル薄膜より小さいのは、有効質量の異方性と粒界による電子の散乱に起因すると考えられる。

結晶化に伴う ρ の挙動をもう少し詳しく見てみよう。アモルファス薄膜を還元アニールしながら ρ を測定した結果の一例を図7(b)に示す。昇温(3 K/min)を開始すると、アモルファスTNOの半導体的性質を反映して、 ρ は低下していく(図中の①)。さらに温度が

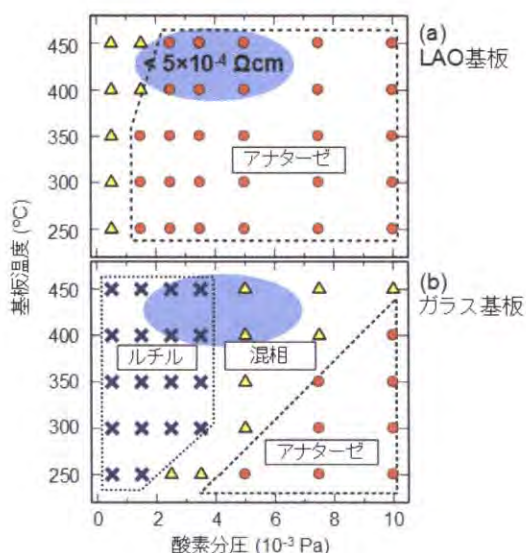


図6 TNO薄膜をスパッタ法で(a) LaAlO_3 (001) 基板と(b) ガラス基板上に成膜する場合の、成膜パラメータ(基板温度と酸素分圧)ベースの相図。

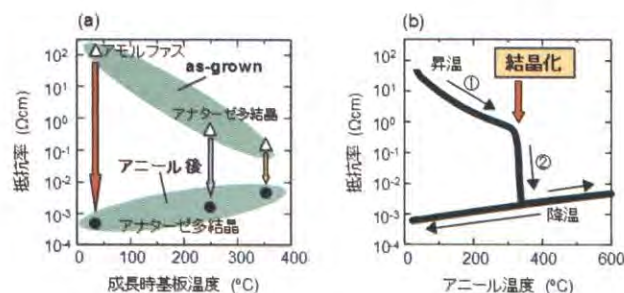


図7 (a) ガラス基板上に成膜したTNO薄膜をアニールした時のアニール前後の抵抗率と、(b)アニール中の抵抗率変化。

上昇し、結晶化温度に達すると、 ρ の急激な減少が観察される(図中の②)。結晶化後、 ρ は金属的に振舞い、室温で $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ になる。

固相結晶化によって低い ρ を得ることができているが、工業的な観点からはアニール工程を省いて、ガラス基板上に直接強還元アナターゼを形成することが望ましい。これに関しても取り組んでおり、今のところ $\rho = 1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ まで到達できている¹⁰⁾。しかし、まだ低抵抗化が不十分であり、作製プロセスをさらにリファインしていく必要がある。

3.3 プラスチック基板への展開

今後の発展が予想されるフレキシブルデバイスにおいては、プラスチック等の低耐熱性基材上へ透明導電体を形成することが要求される。筆者らは、TNO多結晶薄膜の作製プロセスを低温化する取り組みも行ってきた¹⁵⁾。

作製プロセスの低温化には、図8(a)に示す、シード層とメイン層からなる積層型アモルファス前駆体を用いることが有効である。このメカニズムについては、原著論文¹⁵⁾を参照されたい。

シード層形成時の P_{O_2} の異なる($P_{O_2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ と $P_{O_2} = 2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$)積層型アモルファス前駆体を作製し、これらを種々の温度(T_a)でアニールした。図8(b)は、アニール後の ρ を、 T_a に対してプロットした結果である。これを見るとわかるとおり、シード層形成時の P_{O_2} が $5.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の時には、 250°C でアニールしてもアモルファスのままで、 $\rho \sim 100 \Omega \text{cm}$ である。しかし、 P_{O_2} を $2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ まで増やすと、 250°C のアニールで結晶化し、 $\rho = 1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ が得られる。このようにアニール温度を低温化できたので、上記プロセスを透明ポリイミド基材(耐熱温度 300°C)に適用した。その結果、 $\rho = 1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ を示す多結晶薄膜を得ることができた。この ρ は、ガラス上に同様のプロセスで作製した多結晶薄膜のものと同程度遜色ない値である。図8(c)の写真に示したように、透明性と柔軟性も良好である。

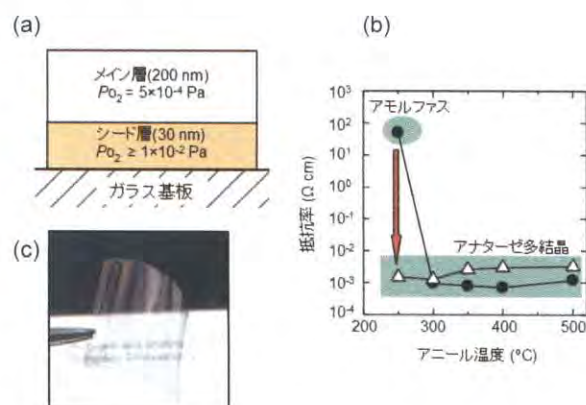


図8 (a) 積層型アモルファスTNO前駆体の構造と、(b)それを異なる温度でアニールした後の抵抗率(●と△は、シード層形成時 P_{O_2} がそれぞれ、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ と $P_{O_2} = 2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$)、(c)プラスチックフィルム上へ形成したTNO透明導電膜の写真。

上述のように、アニールに必要な温度を低減することができたが、PET (polyethylene terephthalate) やPEN (polyethylene-naphthalate) 等のポリエステル系フィルム(耐熱温度 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度)へ適用できるまでには至っていない。本研究より、作製プロセスの低温化にはシード層が鍵を握るものと推察される。今後は、より低温化が可能な新規シード層の探索が必要であろう。

4. TNO薄膜の光学的特徴

これまで述べてきたとおり、TNOは従来のTCOsに匹敵する導電性を示す。 TiO_2 系の大きな特徴は、その光学特性にある。ここではTNOの特徴である光学特性について述べる。

4.1 高い屈折率

TiO_2 系透明導電膜の光学的特徴として初めに挙げられるのが、屈折率の高さである。アナターゼ型 TiO_2 は、屈折率 n が最も大きい酸化物の一つであり、可視光領域において $n = 2.4 \sim 2.6$ の値を有する¹⁸⁾。この値は、従来のTCOsの $n = 1.8 \sim 2.0$ と比べてかなり大きい。

屈折率 n が大きいことは、III-V族化合物半導体上の透明電極として使用する場合—例えば太陽電池や発光ダイオード用(Light Emitting Diode; LED)の透明電極として使用する場合—には光学的に大きなメリットを生む。化合物半導体と透明導電膜とで n の差が大きい場合には、透明導電膜/半導体界面における光の反射(界面反射)が大きくなるため光の入射/出射の効率が悪くなり、デバイスの高効率化を妨げてしまう。逆に、 n の差が小さい場合には、界面反射が抑制される。代表的なIII-V族化合物半導体(GaAsやGaN)の可視光における屈折率は3前後である。TNOは従来の

TCOsよりも n が大きく、半導体の n との差が小さいので、界面反射が抑制できるメリットが生じる。したがって、化合物半導体太陽電池の透明電極に用いれば、より有効に光を発電層へ導くことが可能になるものと予測される。さらに興味深いのはGaNベースLED用透明電極への応用である。GaNの n は約2.6でTNOの n とはほぼ同じである。そのため、GaNベースLEDへ適用すれば、界面反射によるロスがなくなるため、発光効率を向上させることができるものと予測できる。この点に着目したGaNベースLEDへの応用開発はすでに始まっており、6.1にて後述する。

4.2 近赤外領域の透明性

TNO薄膜の光学特性で特徴的なのは、近赤外領域（波長800～2500nm）の透過率の高さである。近年、太陽電池の高効率化のために、これまで捨てていた近赤外線を発電に利用しようという開発動向がある¹⁹⁾。このためには、透明電極には高い近赤外線透過率が要求されるので、TNOは適しているかもしれない。従来のITO薄膜では、赤外線領域に自由電子吸収が存在するため、近赤外光を通過させることができない（図9）。TNOの近赤外領域における透過率の高さは、太陽電池への応用に向けてTNOの大きなメリットになり得る。一般的に、透明導電体の光学特性は、古典的なDrudeモデルで記述することができる。このモデルに従えば、式(1)で与えられるプラズマ波長 λ_p という特性長が、近赤外線領域の光学特性を決定づける重要なパラメータになる。

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}{e^2 n_e}} \quad (1)$$

ここで、 c は光の速さ、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_∞ は光学的誘電率、 e は電気素量、そして m^* はキャリアの有効質量である。 λ_p よりも短い波長の光は薄膜内を透過することができるが、それよりも長い波長の光は薄膜表面で反射される。従って、 λ_p が長くなる程、近赤外線

領域の透過率は高くなる。式(1)より、 n_e が小さいほど、また ϵ_∞ と m^* が大きいほど λ_p は長くなることがわかる。TNOの ϵ_∞ と m^* はそれぞれ、 ~ 5.9 と $\sim 1m_0$ （異方性を平均した値）であり、ITOの値（ $\epsilon_\infty \sim 4$, $m^* \sim 0.3m_0$ ）と比べて大きい。従って、同じ n_e でも λ_p が大きくなる傾向にある。具体的に λ_p を計算してみると、TNOでは $\lambda_p \sim 2300\text{nm}$ であるのに対し、ITOでは約半分の $\lambda_p \sim 1200\text{nm}$ となる。つまり、ITOは光の波長 λ が $\sim 1000\text{nm}$ 付近から不透明になるのに対し、TNOは $\lambda \sim 2000\text{nm}$ まで高い透明性を保つことができるのである。これは、ITOやZnO系、 SnO_2 系の透明導電体にはない特徴である。以上のように、TNO透明電極は、太陽電池の高効率化に貢献できる可能性が高いものと推察される。

5. 最近の展開

ここでは、TNOの研究に関する、ごく最近の進展について2つ紹介したい。いずれも透明電極としての応用を睨んだ研究である。

5.1 (001) 配向膜の成長

2.4で述べたように、アナターゼ型TNOの伝導電子は大きな有効質量の異方性、 $m_{<001>} > m_{<100>}$ を有しているため、電気伝導性は c 軸方向よりも a 軸方向の方が高くなる。ガラス上の透明電極には、薄膜面内の導電性が高いことが求められる。したがって、より高性能なTNO透明電極を実現するには、ガラス基板上で(001)配向させることが好ましい。しかし、ガラス基板上へTNOを成膜すると、通常はランダムな配向の多結晶薄膜しか得られない。ガラス基板上に配向した薄膜を形成するには、ひと工夫を要する。

ここでは、無機ナノシートをシード層として用いた、TNOの配向性を制御する技術を紹介する。筆者らは、この手法によりガラス基板上に(001)配向したTNO薄膜を成長させ、 $\rho = 4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ という、きわめて低い抵抗率を得ることに成功している²⁰⁾。

近年Shibataらは、厚み1～2nmの無機ナノシート層が形成されたガラス上に薄膜を成膜すると、強く配向した薄膜が成長する（ナノシートシード法）ことを報告した²¹⁾。ナノシートは2次元の単結晶と見なせるため、その上にナノシートと格子定数が近い物質を成膜するとエピタキシャル成長するのである。

アナターゼ型 TiO_2 の a 軸長（0.3782nm）に近い格子定数を有する無機ナノシートとして $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート（CNO-NS; $a = 0.386\text{nm}$ ）がある。CNO-NSをシード層法に適用すれば、(001)配向したアナターゼ型 TiO_2 を成長させることができる。そこで筆者らは、シード層にCNO-NSを用いて(001)配向したTNO

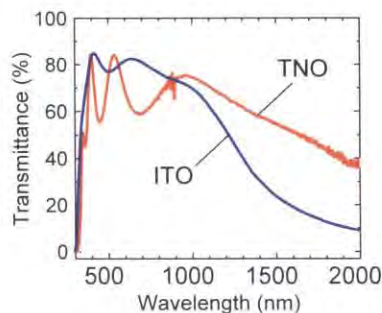


図9 ITO薄膜とTNO薄膜の透過率の比較（膜厚はどちらも200 nm）；ITOの電子濃度は $n_e = 1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、TNOは $n_e = 1.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。

を得ることに取り組んだ^{20, 22)}。

図10(a)は、CNO-NSをコートしたガラス上に成膜したTNOの out-of-plane XRD パターンである。アナターゼ型 TiO_2 の (004), (008) ピークだけが見られる。これから、(001) 配向したアナターゼ型 TNO が成長していることがわかる。図10(b)は (004) ピークの二次元ディテクター像である。狭いスポット状のパターンが見て取れ、(004) 面と基板表面の平行度が高く、TNO 薄膜の out-of-plane 配向の程度がきわめて良好なことがわかる。極点図測定を行ったところ、in-plane の配向はランダムであった。すなわち、ここで得られた TNO 薄膜は一軸配向膜 (2次元多結晶膜とも呼ばれる) であった。

ここで得られた TNO 薄膜を、水素雰囲気 ($P_{\text{H}_2} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 中で 600°C 、1時間ポストアニールすると、 $\rho = 4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ が得られた。この値は、ガラス上に成膜した TNO 薄膜のなかで、最も低い値であり、エピタキシャル薄膜や現在実用化されている TCOs の ρ に匹敵する。

ここで得られた (001) 配向膜の電子輸送特性は図5(a)~(c)に示してある ((001)-poly)。これを見ると、TNO/CNO-NS の ρ は多結晶薄膜のものよりも十分低く、エピタキシャル薄膜の ρ に迫るものであることがわかる。TNO/CNO-NS の μ_{H} は、エピタキシャル薄膜のそれと比べてやや小さく、これが上述の ρ の差になって表れている。 μ_{H} の差は、面内の配向が揃っている (エピタキシャル薄膜) か、そうでない (TNO/CNO-NS) かによっているものと考えている。つまり、TNO/CNO-NS は面内の配向がランダムであるために、粒界における電子の散乱が顕著であるためと推察している。

以上から、(001) 配向させることは、TNO の低抵抗化に非常に有効であるということがわかる。本研究で得られた結果は、TNO 薄膜の実用化へ向けて大きな前進になるう。

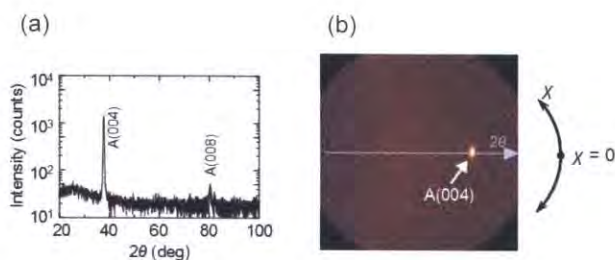


図10 CNO-NS上に成長させたTNO薄膜の(a) out-of-plane $2\theta / \omega$ XRDパターンと(b) (004)ピークの2次元ディテクター像。

5.2 エッチング

透明導電膜を平面ディスプレイやタッチパネル用の透明電極として用いる場合、ウェットエッチングによって透明導電膜をパターニングする必要がある。ところが TiO_2 系は化学的にきわめて安定であるためウェットエッチングの方法の開発が課題となっていた。

ごく最近、Ohkubo らは熱濃硫酸にて TNO 薄膜のエッチングが可能であることを報告した²³⁾。ガラス上の多結晶薄膜をエッチングする場合、 95°C の熱濃硫酸を用いるとそのエッチングレートは 0.06 nm/min と極めて遅く生産性が悪い。彼らはエッチングレートを向上させるために TNO 多結晶薄膜の作製プロセスに着目した。3.2 で述べたように、TNO 多結晶薄膜はアモルファス前駆体を結晶化させて作製する。そこで彼らは、アモルファス前駆体の段階でエッチングする方法を提案し、 95°C の熱濃硫酸を用いてエッチングした場合に多結晶の場合よりも 20 倍以上大きいエッチングレート 1.4 nm/min が得られると報告した。

この成果は、TNO 透明電極の実用化に向けて大きな前進である。エッチングレートはまだ小さく不十分であるが、エッチャント組成やエッチング条件を詰めていけばより大きなエッチングレートが得られることが期待できるかもしれない。

6. 今後の展望

これまで述べてきたように、 TiO_2 系透明導電膜は従来の TCOs にない特性を有している。最後に TiO_2 系透明導電膜“ならでは”の期待される応用に関して述べたいと思う。

6.1 GaN ベース LED 用電極への応用

GaN 系青色発光ダイオード (LED) では、GaN と ITO 透明電極間の屈折率の差が大きく、界面反射量が大きいため、発光効率が低下するという課題がある。したがって、先述の通り GaN と屈折率がほぼ等しい TNO を透明電極として用いれば発光効率の高い、高輝度青色 LED の実現が可能となる。

GaN 上への TNO 多結晶薄膜の形成に関する研究は、すでに着手されており論文も報告している²⁴⁾。これまで、GaN 上へ TNO 薄膜の成膜する場合に大きな問題があった。それは、高い温度で TNO 薄膜を形成しようとする、低抵抗化に不利なルチル相がエピタキシャル成長してしまうことである²⁵⁾。しかし、3.2 で述べた固相結晶化法を用いるとアナターゼ型 TNO が単相で得られることが判明した。TNO 膜の成長条件を最適化することにより、GaN 上で低い抵抗率 $\rho = 8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ が得られる。

図11(a)と(b)は、GaN 上に ITO と TNO を形成後に

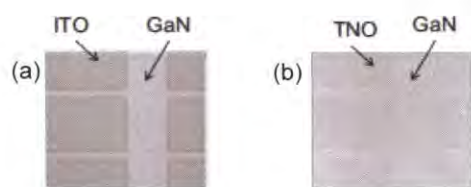


図11 GaNに成膜したのちパターンニングした(a)ITO透明電極と(b)TNO透明電極の光学顕微鏡写真。

パターンニングしたものの光学顕微鏡写真である。これらを比較すると、TNOを透明電極として用いた時の光学的なメリットについてよくわかる。ITOを用いた図11(a)では、GaN/ITO界面の反射が大きいので、ITOのパターンが明瞭に観察される。一方、TNOを用いた場合には、GaN/TNOの界面反射が抑制されているため、TNO電極のパターンがほとんど見えないことがわかる。このようにTNOを電極に用いれば、界面反射が抑制できることが実証された。したがって、GaN/TNO界面の電子物性にも着目しながら開発を進めれば、将来的に現在よりも高効率かつ高輝度の青色LEDが実現できる可能性がある。今後の進展に期待が持てる。

6.2 色素増感型太陽電池用電極

上記4.2において、TNO薄膜は化合物半導体からなる太陽電池の透明電極に期待がもてることを述べた。ごく最近になって、色素増感型太陽電池(DSC)用透明電極としての応用にも期待がもてる実験結果が得られた²⁶⁾。

DSCでは、フッ素ドープSnO₂ (Fluorine-doped tin oxide; FTO)を透明電極として用い、その上に多孔質TiO₂半導体層が形成される。そのため、FTO/多孔質TiO₂界面はヘテロ接合である。一般にヘテロ接合では、接合界面にバンド不連続に基づくエネルギー障壁が生成される。そのため、接合界面における電荷輸送が妨げられる問題がある。

そこで透明電極をFTOからTiO₂系のTNOに置き換えて、透明電極と多孔質TiO₂界面をホモ接合(TNO/多孔質TiO₂)にすることが試みられている。まだ研究に着手したばかりで、TNOを用いて作製したDSCの変換効率は1.1%程度である。しかし、実験を重ねるにつれて着実に変換効率は向上しており、TNO透明電極の有効性が確認されつつある。こちらもTiO₂系透明導電膜“ならでは”の応用であり、今後の高効率化に期待したい。

7. 結び

以上、TiO₂系透明電極材料の開発について説明してきた。TiO₂系透明導電膜の抵抗は、発見されてからわずか5年程度で実用化を視野に入れても良い状況まで

きた。本材料系の筋のよさがうかがえる。実用へ向けた大きな課題は、より一層の低抵抗化と製造プロセスの低温化であろう。TNO内の電子輸送をより良く理解するための研究によって、低抵抗化を阻害している因子が明らかにしなければならない。プロセスの低温化に関しては、アモルファスの結晶化過程を詳細に調べていく必要がある。ごく最近、高温XRDを用いた結晶化過程の研究により、アモルファスTNOの結晶化は2次元的に進むという報告がなされた²⁷⁾。このような研究による理解の深化とデータの蓄積によって、プロセスの低温化は実現されていくものと思われる。今後の進展が楽しみである。

また、TiO₂系透明導電膜は、これまでのTCOsとは異なるユニークな特性を有している。この利点を生かした、TiO₂系“ならでは”のアプリケーションが見いだされることにも期待したい。本稿で紹介したGaN系LEDや色素増感型太陽電池への応用の他にも、赤外線を用いる光通信デバイス²⁸⁾や化合物半導体太陽電池への応用が候補に挙げられるかもしれない。その他に、化学的に堅牢であるという特徴を生かしたアプリケーションはないのだろうか？また、TiO₂はCoをドーブすれば、強磁性体にもできる²⁹⁾。将来的に、透明性と導電性、磁性をカップリングさせたユニークな応用が出てくると面白いかもしれない。

TNOの発見により、「*d*電子系酸化物も透明導電体になりうる」という新しい知見がもたらされた。この発見が起点となり、新たな*d*電子系TCOの発見がされつつある。例えば、Nb酸化物において透明導電性が発現するという報告がなされている³⁰⁾。*d*電子系の材料探索が進めば、これまでにない新奇な透明導電膜が発見される可能性がある。新しい透明導電膜の発見は、新しいデバイスの創成に結び付く可能性が高い。例えば、ITOの発見がなければ、液晶テレビやスマートフォンは実現できなかったであろう。新奇な*d*電子系透明導電体の探索に期待したい。

TiO₂系透明導電体に関しては、応用的な研究が先行し、基礎科学的な研究が遅れている。例えば、アナターゼ型のTiO₂系では高い導電性が発現するのに対し、ルチル型では発現しない。この理由に関しては、実はあまりよくわかっていない。今後は、基礎的な理解を深める研究に軸足を移していく必要がある。

このように、TiO₂系は応用的な観点からだけでなく、基礎科学的な観点からも興味深い材料である。今後のさらなる進展に期待したい。

謝 辞

本研究は、古林寛博士(現 鳥取大)、笠井淳平博士

(現 旭化成), 中尾祥一郎氏 (以上, 神奈川科学技術アカデミー), 植田敦希氏, N. L. H. ホァン氏, 廣瀬靖助教, 島田敏宏准教授 (現 北海道大学教授), 山下晃一教授, 神坂英幸博士 (以上, 東京大学), 柴田竜雄博士, 佐々木高義フェロー (以上, 物質・材料研究機構), 奥谷昌之准教授 (静岡大学) との共同研究の賜です。ここに厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料166委員会編: “透明導電膜の技術 改訂2版” (オーム社, 2006).
- 2) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **86**, 252101 (2005).
- 3) 一杉太郎, 植田敦希, 長谷川哲也: 日本セラミックス協会誌 (セラミックス) **42**, 3236 (2005); 一杉太郎, 長谷川哲也: 化学 **62**, 38 (2007); 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: 表面科学. **29**, 25 (2008); 一杉太郎: 応用物理 **77**, 1319 (2008); 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: 日本セラミックス協会誌 (セラミックス) **44**, 360 (2009).
- 4) R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstad, and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **61**, 7459 (2000).
- 5) T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Express **1**, 111203 (2008).
- 6) Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada, and T. Hasegawa: Phys. Rev. B. **79**, 165108 (2009).
- 7) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **88**, 226103 (2006).
- 8) O. Y. Gorbenko, S. V. Samoilenov, I. E. Graboy, and A. R. Kaul: Chem. Mater. **14**, 4026 (2002).
- 9) D. Kurita, S. Ohta, K. Sugiura, H. Ohta, and K. Koumoto: J. Appl. Phys. **100**, 096105 (2006); S. X. Zhang, D. C. Kundaliya, W. Yu, S. Dhar, S. Y. Young, L. G. Salamanca-Riba, S. B. Ogale, R. D. Vispute, and T. Venkatesan: J. Appl. Phys. **102**, 013701 (2007); M. A. Gillispie, M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, and D. S. Ginley: J. Appl. Phys. **101**, 033125 (2007).
- 10) N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: J. Appl. Phys. **105**, 123702 (2009).
- 11) Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, M. Otani, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa: J. Appl. Phys **101**, 093705 (2007).
- 12) T. Nakamura, T. Ichitsubo, E. Matsubara, A. Muramatsu, N. Sato, H. Takahashi: Scripta Mater. **53**, 1019 (2005); H. Zhang and J. F. Banfield: Chem. Mater. Chem. Mater. **14**, 4145 (2002).
- 13) T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Appl. Phys. Lett. **90**, 212106 (2007).
- 14) N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5275 (2007); N. Yamada, T. Hitosugi, N. L. H. Hoang, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa: Thin Solid Films **516**, 5754 (2008).
- 15) N. L. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Express **1**, 115001 (2008).
- 16) Y. Sato, H. Akizuki, T. Kamiyama, and Y. Shigesato: Thin Solid Films **516**, 5758 (2008).
- 17) M. Hojo and K. Okimura: Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 08HK06 (2009).
- 18) G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong, and D. P. Norton: J. Appl. Phys. **93**, 9537 (2003).
- 19) 尾山卓司: 表面技術 **60**, 616 (2009).
- 20) N. Yamada, T. Shibata, K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang, T. Hitosugi, T. Shimada, T. Sasaki, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Express **4**, 045801 (2011).
- 21) T. Shibata, K. Fukuda, Y. Ebina, T. Kogure, and T. Sasaki: Adv. Mater. **20**, 231 (2008); T. Shibata, T. Ohnishi, I. Sakaguchi, M. Osada, K. Takada, T. Kogure, and T. Sasaki: J. Phys. Chem. C **113**, 19096 (2009); T. Shibata, Y. Ebina, T. Ohnishi, K. Takada, T. Kogure, and T. Sasaki: Cryst. Growth Des. **10**, 3787 (2010).
- 22) ナノシートをガラス上にコートするには, Langmuir-Blodgett (LB) 法を用いる。CNS-NSの作製法とコート法に関しては, 文献18)を参照されたい。
- 23) J. Ohkubo, Y. Hirose, E. Sakai, S. Nakao, T. Hitosugi, and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 018002 (2011).
- 24) J. Kasai, T. Hitosugi, M. Moriyama, N. L. H. Hoang, N. Yamada and T. Hasegawa: J. Appl. Phys. **107**, 053110 (2010).
- 25) T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Kasai, Y. Furubayashi, M. Ohtani, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Shimada, and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L 1503 (2005).
- 26) 村本亮祐, 山崎友貴, 坂井延寿, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也, 奥谷昌之: 2010年電気化学秋季大会 (神奈川工科大学, 2010年9月) 2F32; 竹村秀一郎, 村本亮祐, 関根裕介, 岡崎壮平, 坂井延寿, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也, 奥谷昌之: 2011年電気化学秋季大会 (新潟, 9月) 2N29.
- 27) N. L. H. Hoang, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa: Appl. Phys. Express **4**, 105601 (2011).
- 28) M. Kowalsky, A. Neyer, W. Mevenkamp, F. Rottmann, T. Pohlmann and E. Voges: Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **1141**, 248 (1989); M. Ide, A. Suguro, Y. Hosaka, A. Katsunuma, K. Takahashi and A. Shiraishi: Opt. Rev. **11**, 132 (2004).
- 29) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma: Science **291**, 854, (2001).
- 30) T. Ohsawa, J. Okubo, T. Suzuki, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Hitosugi: J. Phys. Chem. C **115**, 16625 (2011).