



## アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 透明導電性薄膜の局所構造解析

簾 智仁<sup>1</sup>, Xu Han<sup>2</sup>, 一杉 太郎<sup>1,2</sup>

1 東京大学, 2 東京工業大学

キーワード：透明導電膜, アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>, ミスト CVD 法

### 1. 背景と研究目的

我々の研究グループは、パルスレーザー堆積法やスパッタ法といった物理蒸着法(PVD)により作製した Nb あるいは Ta をドープしたアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> 薄膜が優れた透明導電体であることを見出した<sup>1)</sup>。その抵抗率は  $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、内部透過率は可視光領域において 97% 以上であり、Sn ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (抵抗率： $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、可視光透過率： $\sim 80\%$ ) に比肩する<sup>2)</sup>。さらに、TiO<sub>2</sub> は、大気中プロセスでも成膜が可能である。なかでも、ミスト化学気相成長(CVD)法は、霧状にした前駆体溶液の基板上での化学反応によって目的物を堆積する大気圧下での成膜プロセスであり、装置コストの低減、装置メンテナンスの簡便化、そして、連続プロセス化による総コストの低減が期待できる<sup>3)</sup>。これまでに、エタノールやトルエン、ヘキサンといった非水溶媒を用いた Nb をドープしたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (TNO) の成膜が検討されており、比較的低い抵抗率( $\sim 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ )を示すことが分かっている<sup>4)</sup>。一方で、ミストを形成する溶媒の物理化学的な性質と TNO の物性および化学状態や局所構造との関係は未解明である。そこで今回は、研究の手始めとして、エタノールを溶媒として用いた TNO 薄膜の Nb K 端 X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルの測定を実施し、最適な測定上条件の調査を実施した。

### 2. 実験内容

ホットウォール型ミスト CVD 装置を用いて無アルカリガラス基板上に TNO 薄膜を成膜した。チタン(IV)イソプロポキシド(TTIP)とニオブエトキシド(V)をそれぞれ Ti 源および Nb 源に用いた。各原料を Nb/(Ti + Nb) = 0.2 となるようにエタノールに溶解した。この溶液を超音波振動子によりミスト化し、キャリアガス(N<sub>2</sub>)により基板を設置した反応部へと導入することで成膜した。成膜温度および成膜時間はそれぞれ 400°C、1 時間とした。微小角入射 X 線回折法によってアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 相が得られていることを確認した薄膜(100 nm)について、Nb K 吸収端 XAFS スペクトル(転換電子収量法)をビームライン BL5S1 にて取得した。スペクトル取得にかかる積算時間を 10 分から 50 分まで検討した。

### 3. 結果および考察

積算時間を 50 分とすると、S/N 比の高い XAFS スペクトルが得られた。Fig.1 は、ミスト CVD により作製した TNO 薄膜および参照試料(Nb foil および NbO、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の粉末ペレット)の Nb K 端 XAFS スペクトルである。スペクトルの一次微分ピークの位置を比較すると、TNO と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> がほとんど一致したことから、作製した薄膜に含まれる Nb は +5 価として存在することが分かった。今後、PVD 法で作製した TNO と比較しながら広域 X 線吸収微細構造による局所構造の解析を進める。

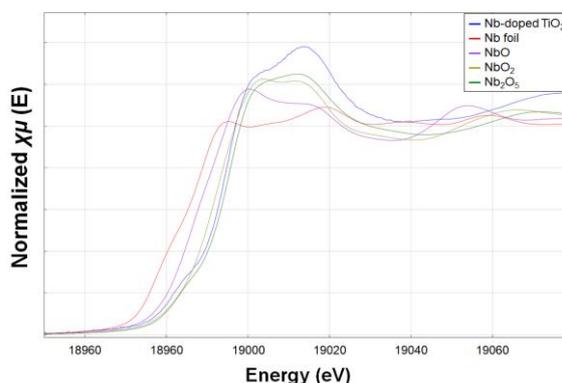


Fig. 1 ミスト CVD により無アルカリガラス基板上に成膜した Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 薄膜および参照試料の Nb K 端 X 線吸収微細構造スペクトル

### 4. 参考文献

1. Y. Furubayashi et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252101 (2005) / 2. D. S. Ginley and C. Bright, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 15 (2000) / 3. N. Suzuki, K. Kaneko, and S. Fujita, *J. Cryst. Growth*, **364**, 30 (2012) / 4. D. S. Bhachu et al., *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 5075 (2014)