

Ti ドープ ZnO 薄膜の透明性と電気導電性の改善

Improvement of transparency and electrical conductivity of Ti-doped ZnO thin films

工学院大学 工学部 電気電子工学科

宇津 直哉¹⁾

指導教員 鷹野 一郎¹⁾

1) 工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：透明導電膜，酸化亜鉛，チタン，反応性スパッタリング

1. 緒言

近年，透明導電膜はタッチパネルや液晶ディスプレイ，太陽電池の電極などに利用されている。透明導電膜は，その名称の通り無色透明で電気導電性を持つ膜であり，現在では酸化インジウムスズ（ITO）のような酸化物半導体が主流となっている。ITO は抵抗率の低さや強固な付着力，透明度の高さ，耐薬品性，電気化学的な安定性という大きな特徴を有している^[1]。一方，インジウム(In)は，生産地が限定された希少金属であるため，安定供給に限界があり価格変動の著しさが課題である^[1]。そのため，ITO と同等性能を示す代替物質が求められており，フッ素ドープ酸化スズ（FTO）やアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）などが目的に合わせて使用されており，カーボンナノチューブなどを用いた研究も盛んである。

本研究では，希少金属 In と比較して 400 倍（クラーク数）多く存在し，スズ (Sn) と同等の資源量をもつ亜鉛 (Zn) に注目した。また，その酸化物である酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜の透明導電性は ITO と同等程度である^[1]ことも理由の一つである。一方，添加物としてのチタン (Ti) は，酸化物としての抵抗値は高いものの，透明性を持つことに注目し Ti をドープした。手法は異なるが，Ti をドープすることで透明性と電気導電性が改善される幾つかの報告例がある^[2]。

本研究では，ITO に代わる電気導電材料の開発を目的とし，Ti を ZnO にドープした際の透明性と電気導電性の最適条件を調査した。

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料基板には，エタノールにより 10 分間超音波洗浄を行った 15×10 mm の MICRO SLIDE GLASS を用いた。成膜装置には，マルチプロセスコーティング装置(BC5146, ULVAC Corp.)を用いて反応性スパッタリング法で成膜を行った。

マルチプロセスコーティング装置を図 1 に示す。

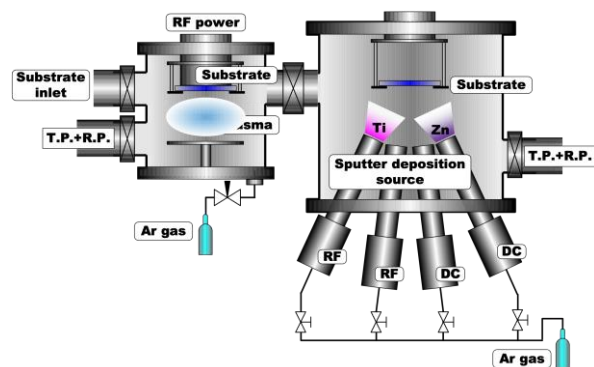


図 1 マルチプロセスコーティング装置概略図

成膜条件は Zn スパッタ入力電力 20 W, Ar ガス流量 20 sccm, O₂ ガス流量 5 sccm, 成膜温度を室温とし膜厚は 50nm とした。これらの条件に加え，Ti のドープ量を 0～20 %まで変化させた。Ti のドープ量は Zn と Ti のスパッタ速度の比によって決定するため，Zn のスパッタ速度を固定し，Ti の入力電力を変化させることで Ti ドープ ZnO 薄膜の作製を行った。例えば，Ti ドープ量 10 %の場合は，Zn のスパッタ速度を 0.085 nm/s (RF 入力電力 20 W)として，Ti のスパッタ速度は 0.0094 nm/s (DC 入力電力 53 W) となる。

2.2 評価方法

光学特性は、紫外可視分光光度計（UV-2550, (株)島津製作所）を用いて透過率を測定した。導電率測定では、成膜した試料にピン間 1mm の四探針プローブ（RG-5, NPS(株)）を用いて、抵抗値から電気導電率を算出した。結晶構造解析では、X 線回折法（XRD : Rigaku Co. Ltd., Smart Lab.）を用いて、X 線入射角を 0.4° として分析した。また、付着性測定では、スクラッチ試験（HEIDON-22, 新東化学(株)）を用いて評価した。

3. 実験結果及び考察

Ti ドープ量に対する ZnO 薄膜の透過率と電気導電率の測定結果を図 2 に示す。

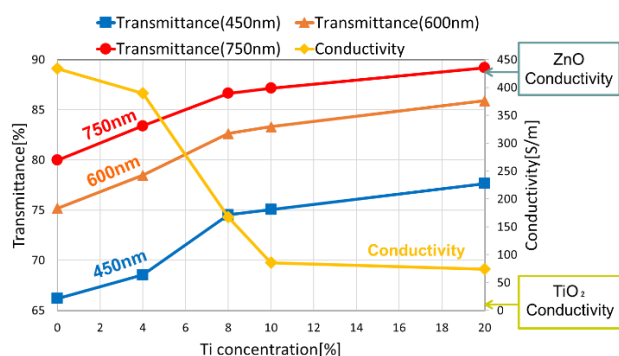


図 2 Ti ドープ量に対する ZnO 薄膜の透過率と電気導電率

横軸は Ti ドープ量、左の縦軸は透過率、右の縦軸は電気導電率を示す。透明性については、光の波長 450nm, 600nm, 750nm の透過率を示した。各々の波長は、Ti ドープ量が増加すると、透過率も上昇した。一方、電気導電率は低下することが分かった。ZnO 薄膜に Ti ドープすることで電気導電率の高い ZnO に、導電率の低い TiO_2 の割合が徐々に増加したためと考えられる。

XRD 測定の結果を図 3 に示す。Ti ドープ量が増加すると、結晶面 ZnO(103)のピークはあまり変わらないものの、結晶面 ZnO(002)の主ピークが徐々に小さくなるのが分かった。Ti ドープにより、ZnO の結晶構造は低下するものの、透過率が上昇する傾向がわかった。なお、Ti についての情報は

得られず、室温下で作製された TiO_2 がアモルファス構造（図 3）であることから、微小の TiO_2 粒子として存在していることが考えられる。

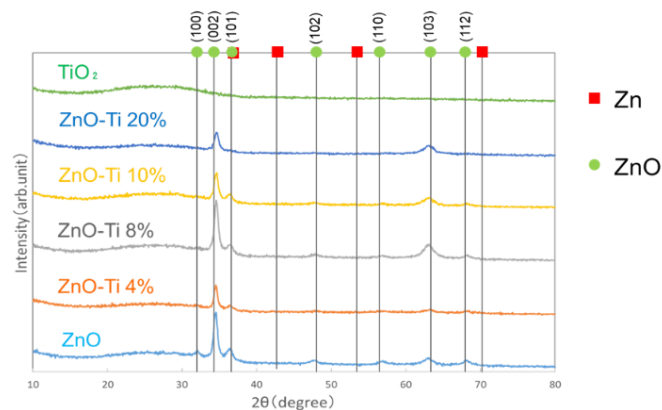


図 3 Ti ドープ量に対する ZnO 薄膜の結晶構造と室温下で作製した TiO_2 薄膜

4. まとめ

本実験では反応性スパッタリング法により、酸素雰囲気中で Zn, Ti スパッタを行い、Ti ドープ ZnO 薄膜を作製した。現在までのところ、透過率と電気導電率を併せ持つ Ti ドープ量の最適条件は 4~8 %であった。今後は、ドープ量を詳細に測定することと、ガラス以外の透明プラスチック基板に成膜を行い付着性など機械的特性についても調査する。

謝辞

本研究を行うにあたり、工学院大学工学部電気電子工学科電気電子機能材料研究室の飯塚浩志氏（2019 年卒）と吉田翼氏（2020 年卒）と菊池大夢氏（2021 年卒）の卒業論文を参考にさせていただき感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 日本学術振興会、透明酸化物光・電子材料第 166 委員会「透明導電膜の技術改訂 2 版」オーム社（2008）p10-21,113-115,171-172.
- [2] J.J.Lu, Y.M.Lu, S.I.Tasi, T.L.Hsiung, H.P.Wang, L.Y.Jang., "Conductivity enhancement and semiconductor-metal transition in Ti-doped ZnO films", Optical Materials, Volume 29, Issue11, (2007) pp1548-1552.