

実用化実証事業  
「長谷川」透明機能材料グループ  
研究概要集

平成 29 年 3 月 13 日

グループリーダー 長谷川 哲也  
公益財団法人 神奈川科学技術アカデミー



## 目次

### 総括

1. 基本構想 - 1 -
2. 全体計画と遂行方針 - 1 -
3. 研究体制及び組織 - 2 -
4. 研究成果の概要 - 4 -
5. 課題及び今後の展望 - 11 -
6. 業績 - 12 -

### 研究成果

Nb:TiO <sub>2</sub> スパッタ非晶質薄膜の結晶化過程	2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 混合液による非晶質 TiO <sub>2</sub> 薄膜の湿式エッチング	5
非晶質前駆体中の空隙の抑制による大粒径多結晶 Nb:TiO <sub>2</sub> スパッタ薄膜の作製	8
2段階アニールによる Nb:TiO <sub>2</sub> 透明導電膜の作製プロセスウィンドウの拡大	12
Nb:TiO <sub>2</sub> 透明導電膜の有機系太陽電池への応用	15
無機ナノシートをシード層に用いた Nb:TiO <sub>2</sub> 透明導電膜の配向制御と低抵抗化	17
意図的に作製した絶縁性アナターゼ Nb:TiO <sub>2</sub> 薄膜に対する還元アニール効果	20
アモルファス TiO <sub>2</sub> 薄膜の金属誘起結晶化	23
アナターゼ TiO <sub>2</sub> シード層を用いた高移動度 SnO <sub>2</sub> 透明導電膜の作製	25
ルチル固溶体シード層を用いた高移動度 W:SnO <sub>2</sub> 透明導電薄膜の作製	28
非晶質 SnO <sub>2</sub> 薄膜におけるキャリア生成機構：Ta 置換効果	31
歪を誘起する基板上的 Nb:SnO <sub>2</sub> 薄膜のキャリア量増大	34
高移動度エピタキシャル SnO <sub>2</sub> 薄膜の作製	37
ペロブスカイト型 SrTaO <sub>2</sub> N 薄膜のエピタキシャル成長と誘電物性評価	40
ペロブスカイト酸窒化物 CaTaO <sub>2</sub> N 薄膜のエピタキシャル成長	42
エピタキシャル歪を利用したペロブスカイト酸窒化物 Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TaO <sub>2</sub> N 薄膜のアニオン配列制御	45
In-O-N 系および In-O-F 系透明導電性薄膜の作製	48
アナターゼ型 TaON のエピタキシャル成長と物性評価	51
アニオン組成制御に基づく AX 型 Co 酸窒化物エピタキシャル薄膜の構造、電気、磁気相転移	54
高移動度非晶質 ZnO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> 薄膜の合成	54



## 総括

### 1. 基本構想

長谷川「光磁気デバイス」プロジェクト（平成 15 年度～20 年度）において独自に開発した透明機能性材料を実用化するための技術開発を進める。ニオブを添加した二酸化チタン(TNO)が低い電気抵抗率と高い透明性を有することを見出したが、これを ITO 代替材料として確立すべく、大面積成膜に適したスパッタリング法を用いて、良好な透明導電性を有する TNO 膜の作製を行う。また、屈折率が高い、赤外領域での透明性が高いなど、TNO に特有の性質を利用し、透明導電体として新たな応用領域の開発を目指す。さらに、透明酸化物を母体とした新奇な透明電子機能（強磁性、強誘電性、光触媒活性など）の開拓、デバイス応用に取り組む。

### 2. 全体計画と遂行方針

平成 20-23 年度は、TNO 膜の実用化に主眼を置き、以下の各項目を重点課題として研究開発を行った。

- (1) TNO のガラス基板上へのスパッタ成膜
- (2) TNO の低温成膜技術の開発
- (3) TNO の LED 用電極としての応用
- (4) 新奇透明機能材料の開発

まず、ガラス基板上へのスパッタ成膜を TNO 応用における基本技術として位置づけ、最優先で研究開発に取り組んだ。アモルファス膜を還元雰囲気下でアニールするという手法に基づき、ナノシートを初めてするシードの利用や、スパッタ膜の内部構造観察を通し、単結晶に迫る抵抗率 $<5\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ を目標として。一方、プラスチック上への製膜を目的に、プロセス温度の低減にも取り組んだ。

TNO は従来型材料に比べ屈折率が高いという特徴をもつ。この特性を生かした応用として、企業との共同研究として、青色 LED 用電極としての利用にも挑戦した。TNO の屈折率は青色 LED 材料の GaN とほぼ等しいため、界面での反射ロスを防げると予想した。

平成 24、25 年度は、TNO の実用化とともに、材料のバリエーションを広げることに注力した。具体的には、以下の各項目を重点課題として研究開発を行った。

- (1) 金属シードを利用した TNO の低温合成プロセスの確立
- (2) 二酸化チタン系薄膜用エッチング液を開発する。
- (3) SnO<sub>2</sub>系透明導電膜のスパッタ合成
- (4) 透明材料の有機太陽電池への応用
- (5) 酸窒化物系強誘電体の探索
- (6) 酸窒化物および酸フッ化物系透明導電体の探索

新たな透明材料として、SnO<sub>2</sub>に注目した。SnO<sub>2</sub>は単結晶で移動度が高いことから、ポテンシャルは高いと考えられるが、薄膜では結晶性の低さから十分な性能が得られていなかった。これまで我々が培ってきたエピタキシー技術を用いれば、本来の性能を引き出せる可能性は十分にある。このほか、複合アニオン系、すなわち酸素の外に別のアニオンを含んだ化合物も材料探索の対象とした。複合アニオン系では、光学特性などを広範囲で制御できるため、デバイス応用には有利である。

一方、透明材料の応用先として有機薄膜太陽電池は大変魅力的である。有機薄膜太陽電池はまだ実用化の前段階にあるため、新規材料が参入しやすいばかりでなく、デバイスの種類により透明電極に様々な特性が要求される。また、有機薄膜太陽電池では、透明電極以外にもキャリア輸送層に TiO<sub>2</sub>や ZnO などの無機材料が使われている。このキャリア輸送層の検討も重要な研究課題とした。

加えて、酸窒化物系可視光応答強誘電体の開発にも着手することとした。透明電極材料を探索する過程で、酸窒化物薄膜を気相合成する手法を確立した。同手法とエピタキシャル成長技術を組み合わせることで、酸素、窒素が秩序配列する可能性があり、一次的に配列すれば自発分極（強誘電性）の発現も期待できる。窒素を導入するとバンドギャップは狭くなるため、最終的には可視光を吸収して発電するデバイスへと繋げたい。

平成 26、27 年度は、以下の各項目も研究課題として追加した。

- (1) 大面積かつ高品質の TNO 膜を再現性良く作成するためのプロセス開発と各種デバイスへの応用

(2) 高移動度 SnO<sub>2</sub>系透明導電膜の太陽電池への応用

(3) アモルファス系高移動度導電体の開発

アモルファス材料はフレキシブルデバイスへの適用が見込め、特に高移動度材料は TFT など莫大な応用範囲が開ける可能性がある。

### 3. 研究体制及び組織

研究施設はかなわがサイエンスパーク（KSP）内に設置された。KSP 東棟の 4 階に研究室（居室）、6 階に実験室を配置し、研究を実施した。主な研究設備・装置として、ラジカル源付きパルスレーザー堆積装置、スパッタリング成膜装置、薄膜測定用 X 線回折装置、磁気光学効果測定装置、ホール効果測定装置、紫外可視近赤外分光光度計などが設置された。研究組織としては、室長以下、常勤研究員 5 名（期間を通じての総数、以下同）、非常勤研究員 6 名、研究補助員 3 名、事務補助員 2 名、派遣研究員 1 名、研究協力員 34 名が研究にあたった（別添参照）。このほか民間、大学等の共同研究実施先のメンバーが随時研究に参画した。

#### 研究組織

[氏名]	[職種]	[在職期間]	
長谷川哲也	非常勤グループリーダー	2008 年 10 月	～ 2017 年 3 月
	東京大学・理学系研究科化学専攻・理学部化学科	教授	兼任
山田直臣	常勤研究員	2008 年 10 月	～ 2009 年 3 月
坂井延寿	常勤研究員	2009 年 4 月	～ 2010 年 3 月
中尾祥一郎	非常勤研究員	2008 年 10 月	～ 2010 年 3 月
	常勤研究員	2010 年 4 月	～ 2017 年 3 月
岡崎壮平	常勤研究員	2010 年 11 月	～ 2014 年 3 月
重松圭	常勤研究員	2015 年 4 月	～ 2016 年 9 月
島田敏宏	非常勤研究員	2008 年 10 月	～ 2010 年 3 月
一杉太郎	非常勤研究員	2008 年 10 月	～ 2017 年 3 月
	東京工業大学・物質理工学院	教授	兼任
廣瀬靖	非常勤研究員	2008 年 10 月	～ 2017 年 3 月
	東京大学・理学系研究科化学専攻化学科	准教授	兼任
楊長	非常勤研究員	2010 年 10 月	～ 2015 年 3 月
福村知昭	非常勤研究員	2012 年 4 月	～ 2015 年 3 月
ホアン・ゴクラン・フ ン	研究補助	2008 年 10 月	～ 2009 年 3 月
畑林邦忠	研究補助	2008 年 10 月	～ 2009 年 3 月
大久保純平	研究補助	2010 年 4 月	～ 2010 年 10 月
菊地まゆみ	事務補助	2008 年 10 月	～ 2009 年 3 月
		2011 年 10 月	～ 2013 年 9 月
伊茂治あや	事務補助	2009 年 4 月	～ 2011 年 9 月

他 研究協力員 34名

## 4. 研究成果の概要

### 4.1 二酸化チタン系透明導電体の開発

#### 4.1.1 スパッタ法による低抵抗 TNO 薄膜の作製

##### (1) TNO 薄膜の高密度化

一旦アモルファスの TNO 薄膜を形成し、それを還元アニールによって結晶化させる手法は、低抵抗の TNO 多結晶薄膜を得るには非常に有効である。しかし、スパッタ法で堆積した TNO アモルファス膜をアニールしても、PLD 膜ほどの低抵抗は得られない。この原因を探るため、断面 SEM により微細組織を調べた。その結果、通常の全圧  $P \sim 1$  気圧で作製したアモルファス膜には、多くの空隙が存在することがわかった。これは、スパッタ特有の射影効果によるものであり、斜め方向から飛来する粒子により結晶中に空隙が形成されるものと考えられる。 $P$  を下げれば、空隙が少なく高密度の膜となるが、抵抗率はむしろ上昇する傾向を示した。この理由は現時点では不明であるが、高エネルギーの Ar が膜中に取り込まれ、散乱中心やキャリアのトラップサイトとなると推測される。

そこで、 $P \sim 1$  気圧のままに斜め粒子を抑制するため、基板直上に多数の孔が開いたマスクを装着する方法を考案した。本手法により、高密度の TNO 膜が得られただけでなく、結晶化後の粒径も、マスクを使用しない場合に比べて拡大した。これは、結晶化の核として働く空隙の数が減少したためと解釈できる。抵抗率も  $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  と、PLD 膜と同等の値を示した。

##### (2) TNO 薄膜の結晶化過程の解析

また、スパッタ法を用いて作製した TNO 薄膜について、Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 式を用いて結晶化過程を解析し、結晶粒の生成および成長速度と粒径の関係について詳細に検討した。偏光顕微鏡観察により、成膜時の酸素流量比  $f(\text{O}_2) = [\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)]$  を増やすことで結晶粒径が大きくなることが分かった (図)。そこで、温度一定の条件の下でアモルファス膜をアニールし、結晶粒成長過程を高温 XRD 測定装置により追跡した。回折強度を JMA 式を用いて解析し、反応次数  $n$  の評価を行ったところ、還元側の薄膜 ( $f(\text{O}_2) = 0\%$ ) では  $n = 2.65$  という結果が得られた。これは、結晶粒の生成と成長が同時に起こることを示している。一方、酸化側の薄膜 ( $f(\text{O}_2) = 1\%$ ) では  $n = 2$  となり、結晶核生成は結晶化の初期の段階で終了する事が分かった。すなわち、後者の薄膜の大きな粒径は、結晶化過程において粒成長が粒生成よりも支配的に起こるためと結論した。

##### (3) 2段階アニール法による低抵抗 TNO 薄膜のプロセスウインドウの拡張

TNO の抵抗率は、前駆体であるアモルファス TNO 膜合成時の酸素分圧、すなわちアモルファス TNO 中に含まれる酸素量に敏感であり、極せまい酸素分圧範囲でのみ低抵抗を示す。すなわち、プロセスウインドウが狭く、これが実用を妨げる大きな要因となっていた。高抵抗 TNO 膜の組織を詳細に調べたところ、アニール時に密度の違いからクラックが生じていることが判明した。アニールには 2 つの役割があり、一つは結晶化、もう一つは過剰に含まれる酸素をとり除くことによる低抵抗化である。そこで、まずクラックの生じにくい低温で結晶化させておき、続いて高温で還元アニールして過剰酸素を除去する方法を考案した。本方法により、クラックを生じることなく、低抵抗かつ大面積のスパッタ TNO 膜を再現性良く得られるようになった。本成果は、TNO の実用化に向けた朗報である。

##### (4) 断面 TEM 観察による微細構造観察

断面 SEM 観察によって、高圧膜 ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) に空隙が生成していることは明らかであったが、実用上重要な 100nm 程度の薄膜に対して、どの程度射影効果が影響を与えているのかは不明であった。その一方、初期の研究から 100nm 程度の TNO 膜において顕著な不均一構造が観測されていたが、これが空隙の前駆体なのか、スパッタダメージによる構造の乱れなのかは不明であった。そこで高圧膜と低圧膜の膜構造を断面 TEM によって、これらの構造の起源について知見を得る事を試みた。その結果、高圧膜で見られた不均一

構造は低圧膜では抑制され、プロセス圧力の低下に伴って減少する事が分かった。この結果は、不均一構造がスパッタダメージ由来ではなく、空隙の前駆体構造である事を意味する。暗視野観察からは不均一構造には結晶方位の異なるナノドメインが生成しており、これらは導電性の抑制に繋がっていると考えられる。

#### 4.1.2 TNO 透明導電膜の低温合成

低抵抗 TNO 薄膜の作製プロセスにおいて、前駆体であるアモルファスの TNO 薄膜の結晶化処理には 500°C 以上の温度が必要であり、低耐熱性基板上に TNO 薄膜を作製することは困難である。今後の発展が期待されるフレキシブルデバイスへの展開を考慮し、低温合成プロセスの開発を行った。

##### (1) 2 段階成膜法による低温結晶化

アモルファス TNO 薄膜の結晶化温度はアモルファス中の酸素含有量に依存し、酸素量が多いほど結晶化温度は低下する。一方、抵抗率は逆に酸素量の増加に連れ上昇する。これらを両立させるため、アモルファス膜を、高酸素含有量の層（下層；シードとして働く）と、低酸素含有量の層（上層；電導性の主層）との 2 層構造とすることを考案した。合成条件を検討した結果、250°C でも膜全体を結晶化させ、かつ  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  台前半の抵抗率を得ることに成功した。結晶化温度の低い下層が結晶化する際、単独であれば結晶化しないはずの上層も、下層に引きずられて結晶化したものと考えられる。さらに、実際に上述の手法を用い、ポリイミドフィルム上への TNO 膜の合成にも成功した（プロセス温度 250°C）。今後、タッチパネルなど、それほど低抵抗を必要としない用途への応用が期待される。

##### (2) 金属コンタクト層を用いた低温結晶化

2 段階成膜法による低温結晶化は、PET などのより耐熱性の低いプラスチック基板への適用は困難である。そこで、更なる低温結晶化を目的として、薄い金属コンタクト層を用いる方法について検討した。Si では、同様の方法により 400°C 近く結晶化温度を低減できることが知られている。ガラス基板上に金属コンタクト層（Au, Cu, Ni および Ti）を蒸着し、その上にアモルファス  $\text{TiO}_2$  膜（膜厚 100 nm）を PLD 法により室温で堆積した。これを窒素雰囲気の下でアニールしたところ、Ni および Cu コンタクト層を用いた場合に、顕著な結晶化温度の低下を確認した。特に Ni コンタクト層では、結晶化温度が 260°C から 220°C まで大きく低下した。Ni 層の厚さは 4 nm でも十分である。金属層誘起による結晶化は、偏光顕微鏡観察の結果からも明らかである。これに対し、Au や Ti では、結晶化温度を下げる効果は見られなかった。従って、ある特別な金属のみが、結晶化温度の低減に有効であると結論できる。結晶化後、表面に Ni 金属が検出されたことから、Ni と  $\text{TiO}_2$  とが反応して中間体を生じ、これが低温で分解する際に  $\text{TiO}_2$  が結晶化するものと考えられる。

##### (3) レーザーアニールによる室温での結晶化

基板からのエピタキシャル力と紫外パルスレーザーによる瞬間的なアニール処理を用いることで、室温での結晶化に取り組んだ。まず、エピタキシャル力の結晶化に与える効果について調べるため、ガラス上および  $\text{SrTiO}_3$  上での結晶化過程を比較した。その結果、 $\text{SrTiO}_3$  上では、40°C ほど結晶化温度が低くなることを見出した。さらに結晶化温度を下げる試みとして、レーザーアニールについて検討した。レーザーには、KrF エキシマーレーザー（波長 248 nm）を用いた。その結果、レーザーエネルギー 190 mJ/cm<sup>2</sup> 以上（パルス数：10 パルス）で、c 軸配向アナターゼの結晶化を確認した。

#### 4.1.2 Nb 添加 $\text{TiO}_2$ 透明導電膜の配向制御

TNO は有効質量に大きな異方性があり、ab 面内の有効質量は、c 軸方向の数分の 1 である。従って、多結晶体で高い導電性を得るには、c 軸配向膜が有利である。しかし、TNO をガラス上で直接配向させるのは困難であるため、ガラス上に配向しやすい物質をシード層として用い、その上に TNO を成膜するシード層技術の開発に取り組んだ。



### (1) TiN シード層を用いた配向制御

TiN はガラス上に(100)配向することが知られており、TiO<sub>2</sub>用のシード層として有望である。そこで、本研究では、TiN をシード層として利用して TNO の配向を試みた。ガラス上の TiN 膜は(100)方向に優先配向する傾向を示したが、その上に TNO を成膜したところ、アナターゼ構造は成長せず、ルチル体が得られた。これは、格子整合が十分でないためと考えられる。そこで次に、アナターゼとの格子整合に優れた材料として、ペロブスカイト型の SrTiO<sub>3</sub> に注目した。TiN の上に SrTiO<sub>3</sub> を成長させたところ、SrTiO<sub>3</sub> は(001)に優先配向した。この(001)配向 SrTiO<sub>3</sub> の上に TNO を成膜したところ、期待通り、TNO(001)配向膜が得られた。ただし、TiN は良導体であるため、透明性に乏しい。そこで、ポストアニール処理を施し、TiN を TiO<sub>2</sub> に変えることを試みた。その結果、TNO の構造を保ったまま、高い透明性を得ることに成功した。電気抵抗測定から、本薄膜は抵抗率  $4.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示すことを確認した。以上の結果より、SrTiO<sub>3</sub>/TiN は TNO を配向させるためのシード層として有望である。

### (2) 無機ナノシートシード層を用いた配向制御

無機ナノシートは、厚さが数 nm、サイズが数  $\mu\text{m}$  程度の単結晶で、室温でもガラス上に付着させることができ、しかも表面は原子レベルで平坦である。そこで、格子整合に優れた Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートをシード層に用いることで、アナターゼがエピタキシャル成長することを期待した。LB 法によりガラス基板上に Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートを密に付着させ、その上に TNO 膜を高温成膜した。その結果、直接成膜で初めて  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  台の抵抗率を実現した。さらに、as-grown 膜を水素中でアニールしたところ、 $10^{-4} \Omega\text{cm}$  台前半まで抵抗率を減少させることに成功した。

また、TNO 結晶とナノシートとの相関について調べたところ、結晶成長の際にナノシートから横方向にも結晶が成長していることを見出した。ナノシートは、シード層として理想的であるが、ガラス上に隙間なく敷き詰めるには、LB 法などの精密な堆積手法が必要であり、大面積化には不向きである。また、ナノシート上に作製した薄膜の粒径が、ナノシートのサイズ (<数  $\mu\text{m}$ ) で規定されるという問題もあった。そこで、上記知見に基づいて、ナノシートを疎に付着させたガラス基板上で配向制御に取り組んだ。その結果、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 系ナノシートをテンプレートとして、ナノシート/ガラス基板上に高温で極薄く TNO 層を堆積し、これをシードとする方法を考案した。ナノシート上ではエピタキシャル力が働くため TNO の微結晶が生成し、これが固相エピタキシャル成長のシードとして機能する。一方、ガラス上に堆積した TNO は結晶化せずアモルファスとして存在すると期待した。実際に、上記シード層の上にアモルファス膜を成長させ、これを結晶化させたところ、c 軸配向した TNO を得た。また、SEM-EBSD (後方散乱電子回折) 法やプローブ顕微鏡観察によってナノシートを核として横方向に結晶化が進行することを見出した。得られた薄膜は、抵抗率  $3.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示した。これは、これまで多結晶で報告された中で最も低い値であり、エピタキシャル膜の値 ( $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) に迫るものである。

## 4. 1.3 二酸化チタンに対する新たなドーパントの探索

### (1) W 添加二酸化チタン

TNO では、+4 価の Ti を +5 価の Nb で置換することにより伝導キャリアが生じる。もし、+6 価のイオンで置換できれば、理想的には 2 倍のキャリアが生じ、電導性も 2 倍に向上すると期待される。そこで、Ti とイオン半径が近く、かつ第 1 原理計算からも十分な量のキャリア生成が予想されているタングステン(W)について検討した。合成条件を最適化した結果、抵抗率  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  の良好な透明導電性を示すことを確認した。ただし、W はほぼ +6 価となっているにも関わらず、キャリアの生成効率は予想されるほど高くなかった。これは、W が何らかの不純物準位を形成し、キャリアをトラップしたためと考えられる。実際、光電子分光により、ギャップ内に不純物準位の存在を確認している。この不純物準位は、W のクラスタリングや酸素欠損との結合により生じた可能性があり、今後合成プロセスのさらなる改善が必要である。

### (2) F 添加二酸化チタン

フッ素 (F) は ZnO や SnO<sub>2</sub> をはじめとする酸化物半導体において有効なドナー不純物である。そこで F

添加 TiO<sub>2</sub> の合成に取り組んだ。PLD 法を用い、TiF<sub>3</sub> 焼結体をターゲットとして成膜中の酸素供給量を最適化することで、F 添加 TiO<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。得られた薄膜は透明導電性を示したものの、キャリアの生成効率は 30%程度、抵抗率も  $1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  に留まった。一方、F 添加 TiO<sub>2</sub> では、イオン結合性の増大に伴って屈折率が Nb 添加 TiO<sub>2</sub> よりも 0.2 程度低下しており、屈折率整合の調整等への応用が期待できる。

#### 4. 1.4 エッチング液の開発

デバイスに TNO 電極を実装する場合、パターンニングが求められ、コストの面で有利であることから、湿式エッチングがしばしば用いられる。しかし、TiO<sub>2</sub> は化学的に安定であるため、実用的なエッチングプロセスはいまだ開発されていない。そこで本研究では、よりエッチングが容易であると考えられるアモルファス膜を対象に、湿式エッチングについて検討した。

##### (1) 硫酸による湿式エッチング

アモルファス膜、多結晶膜に対して、硫酸によるエッチングを試みた結果、多結晶膜は、95°Cでもエッチング速度は極めて遅く、 $\sim 0.06 \text{ nm/min}$  であることがわかった。一方、アモルファス膜のエッチング速度は1桁以上高く、95°Cで $\sim 1.4 \text{ nm/min}$ であった。アモルファス体では、Ti-Oの結合が弱く、その結果早い速度でエッチングが進行したものと考えられる。エッチング速度  $r$  を温度の逆数( $1/T$ )に対してプロットしたところ、 $r$  は熱活性型のアレニウスの式  $r = A \exp(-E/RT)$  に従うことがわかった。ここで、 $A = 2.58 \times 10^{13} \text{ nm}$ 、 $E = 93.7 \text{ kJ/mol}$  である。この関係を、さらに高温まで外挿すると、150°C、170°Cでは、それぞれ  $r \sim 70 \text{ nm/min}$ 、 $\sim 230 \text{ nm/min}$  に達すると見積もられる。これらの値は、アモルファス ITO のエッチング速度 (温度は室温) と同程度であり、アモルファス TNO のエッチング液候補として、高温 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> は有力である。

##### (2) オルトリン酸による湿式エッチング

これまで、熱濃硫酸が二酸化チタンに対し比較的高いエッチング速度を示すことを報告してきたが、さらにエッチング速度の速い系を探索した。その結果、オルトリン酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) が良いエッチング特性を示すことを見出した。まず、リン酸濃度に対する依存性を調べたところ、リン酸濃度約 50%の時にエッチング速度が最大となることを見出した。これは、解離した H<sub>2</sub>あるいは H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>によりエッチングされることを示唆している。また、エッチング速度の温度損性は熱活性型 (活性化エネルギー 129 kJ/mol) であり、エッチング速度は 150°Cで 130 nm/min まで達した。より低温でエッチングを行うため、様々な添加物の効果について網羅的に調べた。その結果、少量の過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を加えると、エッチング速度が劇的に向上することを突き止めた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を 10% 添加したリン酸 (濃度 50%) のエッチング速度は 13 nm/min であり (80°C)、これは十分に実用に耐える値であると言える。

## 4.2 二酸化チタン系透明導電体のデバイス応用

### 4. 2.1 GaN 系 LED 用電極への応用

#### (1) 二酸化チタン系透明導電体の GaN 上へのスパッタ成膜

GaN 系青色発光ダイオード(LED)を活用した白色 LED は、蛍光灯に代わる次世代照明として期待されており、高輝度白色 LED の実現に向けて激しい開発競争が展開されている。TNO の屈折率は GaN とほぼ等しいため、GaN 系 LED 用の透明電極として TNO を用いることで界面での反射が抑えられ、光の取り出し効率が大幅に向上するものと期待される。

そこで、GaN 上への TNO の結晶成長について検討した。その結果、ガラス基板上と同様に一旦アモルファス膜を堆積し、これを結晶化させる手法により、 $10^{-4} \Omega \text{cm}$  台後半の抵抗率を再現性良く得ることに成功した。また、吸収率は約 5%と低く、十分に実用化に耐えうる性能であることが判明した。

一方、上記のプロセスでは真空雰囲気下でのアニールを用いているため、p-GaN の劣化が懸念される。

そこで、p 型 GaN の高いキャリア活性を保つため、窒素雰囲気下でのアニール処理によって TiO<sub>2</sub>系透明導電体を形成することを目指し、ガラス上の多結晶薄膜において低抵抗化を検討した。酸素流量比 0.075%の薄膜について様々な温度で窒素アニールを行なった結果、350℃の時に抵抗率は最低となった。また、酸素流量比 0.125%の時に最も低い抵抗率  $8.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示した。この薄膜の波長 460 nm における吸収率は 5 %以下であり、光学特性も良好である。以上より、窒素アニールによって得られた試料は、真空アニールしたものと同等であり、本プロセスを p-GaN 上の TNO へと適用すれば、良好な透明導電薄膜が得られると期待される。

#### 4.2.2 太陽電池への応用

##### (1) 有機薄膜太陽電池のホール輸送層

有機薄膜太陽電池は、プロセスが簡便で、かつフレキシブルなデバイスが作製できることから、注目を集めている。光電変換効率も 9%超に達しており、実用性も高まっている。有機薄膜太陽電池では、ホール輸送として TiO<sub>2</sub> や ZnO など酸化物系の半導体が使われている。これらは通常、溶液プロセスで作製されており、ほとんどがアモルファスの状態にある。本研究では、結晶化した TiO<sub>2</sub>層をスパッタ法により作製し、ホール輸送層の化学形態が光電変換効率に及ぼす影響を調べた。

結晶性の良い TiO<sub>2</sub>膜を得るには、アモルファス体をアニール処理するのが良い。そこでまず、透明電極として用いる ITO の熱耐性について調べた。その結果、真空中で加熱すれば 450℃までは耐えられることが判明した。また、結晶 TiO<sub>2</sub>をホール輸送層とした有機薄膜太陽電池を作製し、その変換効率を測定したところ、3.3%という値を得た。この値は、アモルファス TiO<sub>2</sub>を使ったものに比べ、0.5%ほど高い。以上より、結晶化したホール輸送層を用いることで、変換効率を向上できることが確認された。

##### (2) TNO膜を用いた有機薄膜太陽電池

TNO を酸素雰囲気中でアニールすると過剰酸素が導入され絶縁化することが知られている。この化学的性質を利用すると、TNO の表面に均一な絶縁層を形成できると予想される。そこで、TNO 膜を UV-オゾン処理したところ、表面のみが絶縁化することを見出した。

上記表面が絶縁化した TNO 膜を有機薄膜太陽電池に応用したところ、意図的に電子輸送層を形成しなくても太陽電池として機能することを見出した。有機太陽電池では、透明電極と発電層の間に、電子のみを透過させる電子輸送層を形成する必要があるが、通常は化学浴体積法により作製した TiO<sub>2</sub> や ZnO 層が用いられる。UV-オゾン処理した TNO 膜を用いると、表面絶縁層が電子輸送層として機能するものと考えられる。実際、TNO 膜を透明電極として用いた太陽電池（電子輸送層形成せず）は、ITO/電子輸送層を用いた通常の太陽電池と同等の性能を示した。この結果は、TNO 表面の絶縁層が薄く均一であることを意味している。

電子輸送層は薄い方が有利であり、今後、絶縁層の厚みなどを最適化すれば、デバイス特性の大幅な向上も見込める。

### 4.3 高移動度二酸化スズ系透明導電体の開発

#### 4.3.1 高移動度 SnO<sub>2</sub>系透明導電体の開発

次世代の太陽電池では、赤外光の有効利用が重要とされており、これを実現するには、赤外領域まで透明性の高い透明電極が必須である。透明導電体の透明性はプラズマ周波長で規定され、これよりも長い波長の光は通さない。従って、プラズマ波長の長い材料が必要となるが、プラズマ波長はキャリア濃度と逆数の関係にあり、プラズマ波長を長くするにはキャリア濃度を抑えるしかない。しかし、キャリア濃度を低くすると一般に導電性も低下するため、これを補うべく、移動度を向上させることが求められる。

我々は、Ta ドープ SnO<sub>2</sub>系の移動度向上を目指し、様々なシード層上への結晶成長を試みた。その結果、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>をシードとして用いると、SnO<sub>2</sub> (100)面が優先成長し、 $>80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  もの高移動度が得られることを見出した。

シード層法が有効である事が明らかになったので、更なるシード層およびドーパントの最適化を行なった。ここで注目したのが、ルチル型  $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$  混晶系 ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ) である。本系は完全固溶体であり、組成に応じて格子定数を連続的に変化させることができる。W ドープ  $\text{SnO}_2$  について、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  シード層の効果を調べたところ、 $x=0.45$  付近で、(001)優先配向する様子が観測された。これは、上記組成で  $\text{SnO}_2$  と格子整合したためである。また移動度も、 $136 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を示した。この値は、透明導電体としては最高値である。本結果は PLD 膜で得られたものではあるが、実用法であるスパッタ法に切り替えたとしても、移動度  $>100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  は十分に可能である。本研究により、次世代太陽電池の開発に大きな弾みがついたと言える。

#### 4.3.2 高移動度 $\text{SnO}_2$ 薄膜のスパッタ成膜

以上の結果は PLD で得られた物であり、実用にはスパッタ成膜が必須である。アナターゼ  $\text{TiO}_2$  をシード層として用いた場合はスパッタ膜でも移動度  $\sim 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を得た。この移動度は、これまで報告されているスパッタ膜に比べ 2 倍以上高い値であるが、PLD 膜に比べるとかなり低い。その一方、 $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$  混晶シード層は予備的な実験では移動度  $\sim 35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  に留まった。スパッタでは PLD に比べて組成のターゲットからの転写性が悪く、シード層の組成が最適組成に合っていないためと考えられ、シード層の最適化が今後の課題である。

#### 4.3.3 アモルファス $\text{SnO}_2$ 系膜の物性

高移動度化の達成には移動度の抑制因子を明らかにする必要がある。シード層法によって解消された粒界散乱は抑制できる事が分かったが、応用上もう一つ解消するべき問題がある。それは成膜温度の高さ(約  $600^\circ\text{C}$ ) であり、成膜温度を下げると移動度が減少してしまう。この原因の一つとして考えられるのが“結晶性”であり、結晶性の影響を調べるため、アモルファス体の特性を調べた。その結果、アモルファス体でも  $30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を達成した。これは、低温で合成した多結晶と変わらない値であり、結晶性以外のファクターが電気抵抗に大きな影響を与えていることを強く示唆する。Sn 欠損のようなキャリアを補償しつつ、強い散乱中心として働く欠損が存在する事が考えられ、今後はそのような欠損の検証および抑制が課題となる。

#### 4.3.4 エピタキシャル $\text{SnO}_2$ 系膜の物性

$\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$  混晶シード層で得られた高移動度の起源に関して知見を得るために、各種単結晶基板上のエピタキシャル薄膜を作製しその移動度を調べた。その結果(001)配向のエピタキシャル薄膜では基板種( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )によらず高移動度が得られる一方、その他の方位では移動度が抑制された。この移動度の配向依存性は、格子不整合エピタキシャル成長において不可避に生成される面欠陥の観点から理解出来る。すなわち、 $\text{SnO}_2$  においては{101}面欠陥が存在することが広く知られているが、この面欠陥は(001)配向の時、もっとも面内に対して浅い角度で生成する。その為、他の方位に比べてもっとも面欠陥が停止しやすい。実際に断面 TEM 観察で基板から 30nm 程度で面欠陥が消失している様子が観察された。以上の結果は、 $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$  混晶シード層で得られた結果は、格子不整合の解消だけではなく(001)配向が本質的に重要である事を示す物である。

#### 4.3.5 テクスチャ構造作製技術の開発

太陽電池用透明電極として重要な特性にヘイズ(くもり)率がある。表面に凹凸構造を作製するとヘイズ率が上昇するが、このような凹凸構造は中間屈折率層として働き反射ロスの軽減につながる。更に、光路長が伸びる事により、発電層の小さい吸収係数を補う事が出来る。その為、薄膜シリコン系においてはテクスチャ構造の作製とその制御が重要な要素技術となっている。しかしながら一般的にはスパッタや PLD のような物理気相法では平坦な薄膜が得られ、自然成長面にテクスチャ構造を作製する事は困難である。そこで我々は金属スズがガラス基板と濡れ性が悪く、容易に凝集する現象に着目した。すなわち、最初に薄く金属スズ薄膜をガラス基板に作製した後に、還元雰囲気中で融点( $232^\circ\text{C}$ )以上にアニールを行う事で、自己凝集作用によって金属スズナノドットを作製した。次いで、酸化雰囲気でのアニールによって酸化スズナノドットとし、最後にその上に酸化スズ透明導電膜を作製した。本手法を用いると PLD でも数%のヘイズ

率を示す薄膜が得られた。この手法は金属ターゲットを用いた反応スパッタ法に容易に組み込めることから、実用性も高いと考えられる。

#### 4.4 軽元素を活用した電子機能性酸化物の開発

##### 4.4.1 フッ素添加による In 系透明導電体の光学特性制御

フッ素(F)は酸素よりも電気陰性度が高いため、2p 軌道のポテンシャルは深く、イオン結合性が強い。したがって、酸化物透明導電体への F ドープはバンドギャップや屈折率の制御に有効であると考えられる。一方、従来の研究では F の添加量は数%程度が多く、主成分レベルで F を含む酸窒化物の光学特性については不明な点が多い。そこで、カチオン副格子が共通の構造をとる  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ビックスパイト構造) と  $\text{InOF}$  (ホタル石構造) の混晶薄膜を合成し、光学特性を調べた。 $\text{InF}_3$  焼結体をターゲットとする PLD 法により  $\text{InO}_x\text{F}_y$  薄膜の合成に成功し、フッ素の導入に伴うバンドギャップの連続的な増大を確認した。また、プレリミナリな結果ではあるが UV オゾン処理をした薄膜が、酸化物と比べて極めて大きな仕事関数 (5.6eV) を示すことを見出した。仕事関数の増大の起源は明らかでないが、電極材料として有用な可能性がある。

##### 4.4.2 可視光応答型強誘電体の開発

可視光に応答する(可視光を吸収する)強誘電体では、光誘起により生じた電子、ホールが分極に応じて逆方向に移動するため、単一の材料で光電変換を行う能力を有する。これまで、可視光に応答する強誘電材料はほとんど知られていないが、これは強誘電性の起源となる  $d^0$  原子配置を持つ中心金属を含む酸化物は空 d 軌道からなる伝導帯が浅くなり、ワイドギャップ化するためである。そこで我々は、B サイトに  $d^0$  遷移金属イオンを含むペロブスカイト型酸窒化物に注目した。酸窒化物では N 2p 軌道が O 2p 軌道よりも浅いポテンシャルに存在するため、 $d^0$  電子配置と可視光応答の両立が可能である。

##### (1) ペロブスカイト型 $\text{SrTaO}_2\text{N}$ 薄膜の合成と誘電性評価

$d^0$  電子配置のペロブスカイト型酸窒化物は従来顔料や光触媒の観点から研究が繰り返されてきた。しかし、同物質は従来、酸化物のアンモニア処理により合成されてきたため、高密度な焼結体や単結晶を得ることが難しく、正確な電気物性は不明である。我々は、パルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて  $\text{SrTaO}_{3-y}\text{N}_y$  エピタキシャル薄膜の作製を行った。ここで重要となるのが窒素の導入法であり、電子サイクロトロン共鳴装置(ECR)により励起したラジカルを含む  $\text{N}_2$  ガスを用いた。得られた膜の組成分析から、窒素量  $y$  は、合成条件に応じて、 $0 < y < 1.2$  の範囲で制御できることがわかった。また、 $y \approx 1$  の薄膜について、共鳴ピエゾ応答顕微鏡(PFM)観察を行ったところ、明瞭な圧電応答と直流電圧印加による分極反転を確認した。さらに、誘電率測定からもヒステリシスを観測した。バルク体では強誘電性の報告はないことから、Ta 周囲の酸素と窒素との配置が薄膜化により変化したと考えた。 $\text{SrTaO}_2\text{N}$  では Ta 周囲の窒素の配置は cis と trans の 2 種類がある。第一原理計算の結果によると、cis 配置の方が安定であるが、2 軸報告に圧縮すると、相対的に trans 配置が安定化する。

また、PFM 応答の空間分布を詳細に調べたところ圧電応答には 2 種類のパターンが存在することが分かった。第 1 のパターンでは、圧電応答は明瞭なヒステリシスを示すものの、曲線は原点から始まる。これは、電圧印加前は自発分極を持たないが、電圧印加により分極が誘起されたことを示している。一方、第 2 のパターンでは、曲線は原点から始まらず、自発分極を持つことを示唆する。第 1 のパターンを縮める領域が大部分であり、これまで観測されているリラクサー的な挙動は、このマトリクス領域の物性を反映していると考えられる。PFM の探針を用いてあらかじめ矩形領域に電圧を印加して分極を生じさせおき、その時間変化を追ったところ、分極は時間とともに減衰する傾向を示した。これは、リラクサー的な挙動とも一致する。以上より、cis 配置のマトリクス領域の中に、trans 配置の微小ドメインが存在すると考察した。

##### (2) ペロブスカイト型 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル歪み制御とアニオン配列評価

$\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜における実験結果は、圧縮歪が不十分であり、圧縮歪下で安定化する trans 相と最安定な cis 層とが混在していると解釈できる。そこで、より大きなエピタキシャル歪を加えることを目標とし、

Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 固溶系薄膜を SrTiO<sub>3</sub> 基板上に合成した。XRD による構造評価によって  $x \leq 0.5$  でコヒーレント成長することを見出した。また、 $x=0.5$  の薄膜で PFM により強誘電的な振る舞いを観測した。さらに、酸素と窒素の局所配列を評価するために、直線偏光 X 線吸収分光ならびに STEM/EELS を用いた。前者では、理論スペクトルとの比較から窒素の trans 配列が支持された。また後者では、窒素が面直方向へ配列する傾向が直接観測された。これにより、エピタキシャル応力を印加することで、酸化窒化物結晶中のアニオン配列および物性を制御できることが示された。

#### 4.4.3 高屈折率透明導電体の開発

##### (1) アナターゼ TaON の開発

TNO の特長の一つに高い屈折率が挙げられるが、Si や GaAs、鉛ハライドペロブスカイトといった挟ギャップ半導体との屈折率整合には、より高い屈折率が求められる。そこで、共有結合性の高い窒素を含む高移動度の酸化窒化物半導体材料の開発に取り組んだ。アナターゼ TiO<sub>2</sub> と同じ結晶構造・電子配置を有するアナターゼ TaON に注目した。アナターゼ TaON はこれまで単相合成の報告はなく、その物性は不明であったが、PLD 法を用いることで LSAT 基板上にエピタキシャル成長することに成功した。さらに、TNO と同程度の Hall 移動度 (約  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) とさらに高い屈折率を有することを明らかにした。

##### (2) TNO とアナターゼ TaON の混晶化による光学特性制御

TNO とアナターゼ TaON は結晶構造が同じで格子定数も近いことから、両者の混晶を合成することを着想した。PLD 法を用い、成長中の酸素および窒素ラジカルの供給量を精密に制御することで、両者が全率固溶した一連の混晶薄膜を得ることに成功した。得られた薄膜は、屈折率およびバンドギャップが系統的に変化しており、混晶化によるバンドエンジニアリングが可能なことが示された。

##### (3) アナターゼ TaON へのキャリアドーピング

アナターゼ TaON は高屈折率の透明導電体として有力であるが、キャリア量が少なく、導電性が不十分という問題があった。通常のカチオン (タンタル) 置換によるキャリア導入も試みたが、アニオン欠損が同時に生じる補償効果により目標とする導電性は達成できなかった。そこで、n 型リチウム溶液中に浸漬するという簡便な方法を用いてリチウムドーピングを試みた。その結果、同手法により  $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台のリチウムをドーピングすることができた。抵抗率も実用に耐えうる  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$  台の値を実現した。

##### (4) ガラス基板上へのアナターゼ TaON 薄膜の作製

応用にむけて安価なガラス基板へのアナターゼ TaON の合成を試みた。数 nm 程度のアナターゼ TiO<sub>2</sub> の多結晶薄膜をシード層として予め形成しておくことでガラス基板上にアナターゼ TaON の多結晶薄膜を作製することに成功した。ただし、電気伝導性はエピタキシャル薄膜と比べると不十分で、結晶性の向上が必要である。

#### 4.4.4 高移動度アモルファス導電体の開発

##### (1) 超高移動度アモルファス Zn-O-N 薄膜の合成

2013 年に Kim らはスパッタ法で合成したアモルファス Zn-O-N 膜で、 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超す移動度が報告した。しかし、その後の研究から、スパッタ法で合成した薄膜は完全なアモルファスではなく、微結晶が含まれていることがわかっている。パルスレーザー蒸着法では粒子のエネルギーがスパッタ法に比べ小さく、従って、より完全なアモルファスを実現しやすいと考えられる。そこで、PLD 法によりアモルファス Zn-O-N 膜の合成を行い、同薄膜の輸送特性を調べた。得られた薄膜を AFM 測定したところ非常に平坦であり、微結晶が生成している痕跡は見られなかった。ZnO は非常に結晶化しやすい材料として知られているが、窒素が結晶化を阻害したものと考えられる。また、同薄膜で、これまでの報告の 2 倍以上の移動度 ( $>200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) を観測した。この結果は、微結晶の生成が移動度の低下を招いていることを示唆している。

##### (2) アモルファス Zn-O-S 薄膜の合成

PLD法で作製した窒素添加アモルファス ZnO で  $200 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  を越える高い移動度を達成している。この結果を踏まえ、透明性を向上させるべく新たなドーパントの探索を進めた。イオウ (S) ドープ系では、移動度の大きな向上は見られなかったが、キャリア濃度を大幅に減少させることができた。従って、S はキャリア濃度調整用のドーパントとして有用である。また、低残留キャリア濃度化が重要な薄膜トランジスタ応用が期待できる。

## 5. 課題及び今後の展望

新材料が実用材料たるには、基礎特性やコストは勿論、作りやすさ(プロセスウィンドウの広さ)が重要な要素となる。当初 TNO はプロセスウィンドウの狭い、すなわち実用度の低い系とされていた。しかしながら導電性の決定因子が酸素不定比ではなくクラック生成である事を見出し、クラックの抑制によって広プロセスウィンドウ化に成功した。これにより TNO の実用材料として可能性を高める事が出来た。我々以外の国内外のグループから大面積化や高速成膜の報告があり、適当な応用先があれば TNO は実用材料と呼べる段階にあると考えている。問題はその応用先である。我々は当初、ITO 代替として TNO の可能性を模索していた。しかしながら従来材料の「実績」は多少のコストや基礎特性の劣勢を跳ね除けてしまう。そこで ITO では実現不可能な機能を付与することが実用化の鍵となる。TNO は幸いな事に従来材料とは様々な観点で異なっている。従来材料群(ITO( $\text{In}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SnO}_2$ , ZnO)が s 電子を電気伝導の担い手としてもち、様々な基礎特性に共通点がある事と対照的である。TNO の一つのユニークな特徴は、過剰酸素により自由電子を完全に補償する事が出来る事である。この特徴を利用して、有機薄膜太陽電池の透明電極と電子輸送層を TNO のみで実現する事に成功した。従来材料と競うのではなく、従来材料を補う・助け合うような視点が TNO の実用化には重要であろう。

軽元素ドープによる電子機能性酸化物の開発については、高品質なエピタキシャル薄膜の合成技術確立し、これまで未開拓であった酸窒化物や酸フッ化物の電子機能の一端を明らかにした。“透明”材料という観点からは外れるものもあるが、trans- $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TaO}_2\text{N}$  の可視光応答強誘電性、アナターゼ型 TaON の高移動度・高屈折率、アモルファス Zn-O-N における超高移動度の発見など、電子機能材料探索において特筆すべき成果が得られたと自負している。一方で、これらの材料の多くは単結晶基板と PLD 法を用いて合成されており、応用に向けた低コスト化が今後の課題としてあげられる。今後は本研究プロジェクトを通じて得られた成果をベースとして、スパッタ法などの実用プロセスへの展開とデバイスへの応用に取り組んで行きたい。

6. 業績

【原著論文】

1. T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of TiO<sub>2</sub>-Based Transparent Conducting Oxide on Glass Substrate  
Thin Solid Films, 516, 5750(2008)
2. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa  
Low-temperature Fabrication of Transparent Conducting Anatase Nb-doped TiO<sub>2</sub> Films by Sputtering  
Appl. Phys. Express, 1, 115001(2008)
3. T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao, N. Yamada, N. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Electronic band structure of transparent conductor: Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>  
Appl. Phys. Express, 1, 111203(2008)
4. T. Otsuki and T. Hasegawa  
Exchange Bias Effect in Anatase Co:TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub> Bilayers  
Appl. Phys. Express., 2, 033003(9)
5. Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada, and T. Hasegawa  
Large Electron Mass Anisotropy in a d-electron-based Transparent Conducting Oxide: Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub>  
Epitaxial Films.  
Phys. Rev. B, 79, 165108(2009)
6. A. T. M. Nazmul Islam, T. Hitosugi, E. Dudzik, T. Hasegawa, S. Ueda, Y. Takano, F. N. Islam, M. K. R. Khan, M. N. Islam, A. K. M. A. Islam, S. Watauchi and I. Tanaka  
Superconductor-insulator Phase Transition in Single-crystal La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Films Grown by the Liquid-phase Epitaxy Method.  
Phys. Rev. B, 80, 024505(2009)
7. S. Muranaka, H. Sugaya, T. Yamasaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, and T. Hasegawa  
Magnetic Domain Structures Governed by Granular Morphology in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Films as Probed by Low-Temperature Magnetic Force Microscopy.  
Appl. Phys. Express, 2, 063002(2009)
8. T. Tsuruhama, T. Hitosugi, H. Oki, Y. Hirose and T. Hasegawa



- Preparation of Layered-Rhombohedral LiCoO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films Using Pulsed Laser Deposition.  
Appl. Phys. Express, 2, 085502 (2009)
9. T. Hitosugi, N. Yamada, N.L.H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa  
Fabrication of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Oxide on Glass and Polyimide Substrates.  
Thin Solid Films, 517, 3106(2009)
10. N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Direct Growth of Transparent Conducting Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Polycrystalline Films on Glass.  
J. Appl. Phys., 105, 123702(2009)
11. H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa, and K. Yamashita  
Density functional theory based first-principle calculation of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> and its interactions with oxygen vacancies and interstitial oxygen.  
J. Chem. Phys., 131, 034702 (2009)
12. K. Hatabayashi, T. Hitosugi, Y. Hirose, X. Cheng, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of EuTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films by pulsed laser deposition.  
Jpn. J. Appl. Phys., 48, 100208 (2009)
13. U. Takeuchi, A. Chikamatsu, T. Hitosugi, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Transport properties and electronic states of anatase Ti<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> epitaxial thin films.  
J. Appl. Phys., 107, 023705(2010)
14. J. Kasai, T. Hitosugi, M. Moriyama, K. Goshonoo, N. L. H. Hoang, S. Nakao, N. Yamada and T. Hasegawa  
Properties of TiO<sub>2</sub>-based transparent conducting oxide thin films on GaN (0001) surfaces.  
J. Appl. Phys., 107, 053110(2010)
15. N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Transparent conducting Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> (TNO) thin films sputtered from various oxide targets.  
Thin Solid Films, 518, 3101(2010)
16. S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of highly conductive Ta-doped SnO<sub>2</sub> polycrystalline films on glass using seed-layer method by pulse laser deposition.  
Thin Solid Films, 518, 3093(2010)

17. S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
High Mobility Exceeding  $80\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  in polycrystalline Ta-doped  $\text{SnO}_2$  thin films on glass using anatase  $\text{TiO}_2$  seed layers.  
Appl. Phys. Express, 3, 031102(2010)
18. E. Sakai, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Magnetic and Transport Properties of Anatase  $\text{TiO}_2$  Codoped with Fe and Nb  
Appl. Phys. Express, 3, 043001 (2010)
19. H. Nogawa, T. Hitosugi, A. Chikamatsu, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Hasegawa  
Carrier Compensation by Excess Oxygen Atoms in Anatase  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_{2+\square}$  Epitaxial Thin Films  
Jpn. J. Appl. Phys., 49, 041102 (2010)
20. T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Properties of  $\text{TiO}_2$ -based transparent conducting oxides  
Phys. Status Solidi A207,7, 1529-1537 (2010)
21. Y. Iwasaki, T. Fukumura, H. Kimura, A. Ohkubo, T. Hasegawa, Y. Hirose, T. Makino, K. Ueno and M. Kawasaki  
High-Throughput Screening of Ultraviolet-Visible Magneto-optical Properties of Spinel Ferrite  $(\text{Zn, Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  Solid Solution Epitaxial Film by a Composition –Spread Approach  
Appl. Phys. Express, 3, 103001 (2010)
22. N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi and T. Hasegawa  
Sputter Deposition of High Mobility  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  Films on Anatase  $\text{TiO}_2$  Coated Glass  
Jpn. J. Appl. Phys., 49, 108002 (2010)
23. S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa,  
Fabrication Transparent conductive W-doped  $\text{SnO}_2$  thin films on glass substrates using anatase  $\text{TiO}_2$  seed layers  
Phys. Status Solidi C,1-3(2010)
24. T. Matsuyama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Carrier doping into  $\text{SrFeO}_2$  epitaxial thin films by Eu-substitution  
Appl. Phys. Express, 4, 013001 (2011)

25. K Ikemiya, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Fabrication and magnetic properties of fcc-Co nanorods embedded in epitaxial thin films of anatase TiO<sub>2</sub> as a transparent matrix  
J. Phys. Chem.C 115,1776(2011)
26. J. Ohkubo, Y. Hirose, E.Sakai, S. Nakao, T. Hitosugi and T. Hasegawa  
Wet etching of TiO<sub>2</sub>-based amorphous films as precursors for transparent electrodes  
Jpn. J. Appl. Phys., 50, 18002 (2011)
27. N. Yamada, T. Shibata, K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang, T. Hitosugi, T. Shimada, T. Sasaki and T. Hasegawa  
Enhanced carrier transport in uniaxially (001)-oriented anatase Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> films grown on nanosheet seed-layers  
Appl. Phys. Express,4,045801 (2011)
28. B. R. Myoung, C. M. Kim, S. J. Kim, T. Kouh, Y. Hirose, T. Hasegawa, and C. S. Kim  
Investigation of Electrical and Magnetic Properties of Triangular Antiferromagnets  
J. Appl. Phys., 109, 07E133 (2011)
29. H. Nogawa, A. Chikamatsu, Y. Hirose, S. Nakao, H. Kumigashira, M. Oshima ,and T. Hasegawa  
Carrier Compensation Mechanism in Heavily Nb-doped Anatase Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2+δ</sub> Epitaxial Thin Films  
J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 365404 (2011)
30. N. L. H. Hoang, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa  
Crystallization Kinetics of Amorphous Sputtered Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films  
Appl. Phys. Express, 4, 105601 (2011)
31. A. Chikamatsua, T. Matsuyama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Hasegawa  
Investigation of electronic states of infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> epitaxial thin films by x-ray photoemission and absorption spectroscopies  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 184, 547 (2012)
32. C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang, and T. Hasegawa  
Metal-induced solid-phase crystallization of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films  
Appl. Phys. Lett. 101, 052101 (2012)
33. S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Shimada, and T. Hasegawa

Transparent Conductivity of Fluorine-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films

J. Appl. Phys. 111, 093528 (2012)

34. S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Enhanced Carrier Generation in Nb-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Grown on Strain-Inducing Substrates

Appl. Phys. Express 5, 061201 (2012)

35. K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa

Enhanced Coercivity of Half-metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> by Ru Substitution under In-plane Uniaxial Strain

J. Appl. Phys., 111, 07B102 (2012)

36. T. Ukita, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Fukumura and T. Hasegawa

Magnetic and Dielectric Properties of Layered Perovskite Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Thin Film Epitaxially Stabilized on a Perovskite Single Crystal

J. Appl. Phys., 111, 07D909 (2012)

37. S. Okazaki, J. Ohkubo, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hitosugi and T. Hasegawa

Fabrication of Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Transparent Conducting Films by Postdeposition Annealing under Nitrogen Atmosphere

Jpn. J. Appl. Phys., 51, 118003 (2012)

38. J. Jacimovic, R. Gaal, A. Magrez, J. Piatek, L. Forro, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Low temperature resistivity, thermoelectricity, and power factor of Nb doped anatase TiO<sub>2</sub>

Appl. Phys. Lett., 102, 013901 (2013)

39. K. Shimamoto, K. Hatabayashi, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Full compensation of oxygen vacancies in EuTiO<sub>3</sub> (001) epitaxial thin film stabilized by a SrTiO<sub>3</sub> surface protection layer

Appl. Phys. Lett., 102, 042902 4 (2013)

40. K. Sheng Yeo, Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa, and Yutaka Matsuo

Application of sputter-deposited amorphous and anatase TiO<sub>2</sub> as electron-collection layers in inverted organic photovoltaics

Org. Electron. 14, 1715 (2013)

41. E. Sakai, K. Amemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa

- X-ray absorption and magnetic circular dichroism characterization of Fe-doped  $\text{TiO}_{2-\delta}$  thin films  
J. Mag. Mat., 333, 130 (2013)
42. Y. Chang, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa  
C-axis-oriented growth of anatase  $\text{TiO}_2$  thin films on glass substrate with  $\text{SrTiO}_3/\text{TiN}$  template  
J. Cryst. Growth, 376, 66 (2013)
43. S. Okazaki, T. Ohhashi, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hitosugi, and T. Hasegawa  
Wet Etching of Amorphous  $\text{TiO}_2$  Thin Films Using  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$  Aqueous Solution  
Jpn. J. Appl. Phys., 52, 098002 (2013)
44. A. Chikamatsu, T. Matsuyama, T. Katayama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Electronic and Transport Properties of Eu-substituted Infinite-layer Strontium Ferrite Thin Films  
J. Crystal Growth, 378, 165 (2013)
45. K. Shimamoto, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Solid Phase Epitaxy of  $\text{EuTiO}_3$  Thin Films on  $\text{SrTiO}_3$  (100) Substrates with Different Oxygen Contents  
J. Crystal Growth, 378, 243 (2013)
46. S. Okazaki, Y. Hirose, S. Nakao, C. Yang, I. Harayama, D. Sekiba and T. Hasegawa  
Epitaxial growth of indium oxyfluoride thin films by reactive pulsed laser deposition: structural change induced by fluorine insertion into vacancy sites in bixbyite structure  
Thin Solid Films, 559, 96-99 (2014)
47. D. Oka, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Heteroepitaxial growth of perovskite  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  thin films by nitrogen plasma-assisted pulsed laser deposition  
Crystal Growth & Design., 14, 87 (2014)
48. A. Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, T. Fukumura, I. Satoshi, K. Sasa, H. Matsuzaki and T. Hasegawa  
High-Mobility Electron Conduction in Oxynitride: Anatase  $\text{TaON}$   
Chem. Mater., 26, 976 (2014)
49. Y. Park, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura, J. Xu and T. Hasegawa  
Quantum confinement effect in Bionti-dot thin films with tailored pore wall widths and thicknesses

Appl. Phys. Lett., 104, 023106 (2014)

50. A. Watanabe, K. Ikemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose and T. Hasegawa

Structural Variation in Ag-Co Nanostructures Embedded in TiO<sub>2</sub> Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition  
Chem. Lett., 43, 225 (2014)

51. S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Electrical and structural properties of Ta-Doped SnO<sub>2</sub> transparent conductive thin films by pulsed laser deposition  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1604 (2014)

52. C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao and T. Hasegawa

TiO<sub>2</sub> thin film crystallization temperature lowered by Cu-induced solid phase crystallization  
Thin Solid Films, 553, 17 (2014)

53. D. Ogawa, K. Akatsuka, T. Fukumura, M. Osada, T. Sasaki, and T. Hasegawa

Fabrication and Properties of Micro Capacitors with a One-Nanometer-Thick Single Ti<sub>0.87</sub>O<sub>2</sub> Nanosheet  
Chem. Lett. 43, 3, 307 (2014)

54. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, H. Kumigashira, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Metallic conductivity in infinite-layer strontium iron oxide thin films reduced by calcium hydride  
J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 135304 (2014)

55. S. Nakao, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa

Carrier Generation Mechanism and Effect of Tantalum-Doping in Transparent Conductive Amorphous SnO<sub>2</sub> Thin Films  
Jpn. J. Appl. Phys., 53, 05FX04 (2014)

56. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, R. Takagi, H. Kamisaka, T. Fukumura and T. Hasegawa

Topotactic fluorination of strontium iron oxide thin films using polyvinylidene fluoride  
J. Mater. Chem. C, 2, 5350 (2014)

57. D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, K. Sasa, S. Ishii, H. Matsuzaki, Y. Sato, Y. Ikubara and

T. Hasegawa  
Possible ferroelectricity in perovskite oxynitride  
SrTaO<sub>2</sub>N epitaxial thin films

Sci. Rep. 4, 4987 (2014)

58. K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, and T. Hasegawa  
Lateral Solid-Phase Epitaxy of Oxide Thin Films on Glass Substrate Seeded with Oxide Nanosheets  
ACS Nano, 8, 6145 (2014)

59. K. Shigematsu, A. Chikamatsu, T. Fukumura, S. Toyoda, E. Ikenaga and T. Hasegawa  
 $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  thin films fabricated using pulsed-laser deposition with high concentrations of oxygen vacancies  
Appl. Phys. Lett., 104, 261901 (2014)

60. W. Zhu, H. Kamisaka, D. Oka, Y. Hirose, A. Leto, T. Hasegawa and G. Pezzotti  
Stress stabilization of a new ferroelectric phase incorporated into  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  thin films  
J. Appl. Phys. 116, 053505 (2014)

61. Thantip S. Krasienapibal, T. Fukumura, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Improved room temperature electron mobility in self-buffered anatase  $\text{TiO}_2$  epitaxial thin film grown at low temperature  
Jpn. J. Appl. Phys. 53 090305 (2014)

62. X. Shen, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Metallic transport and large anomalous Hall effect at room temperature in ferrimagnetic  $\text{Mn}_4\text{N}$  epitaxial thin film  
Appl. Phys. Lett. 105, 072410 (2014)

63. S. Kojima, T. Fukumura, and T. Hasegawa  
Effect of Central Metals on Langmuir-Blodgett Monolayers of Phthalocyanines with Flexible Substituents  
e-J. Surf. Sci. Nanotech., 13, 155 (2015)

64. Janne-Petteri Niemelä, Y. Hirose, T. Hasegawa and M. Karppinen  
Transition in electron scattering mechanism in atomic layer deposited  $\text{Nb}:\text{TiO}_2$  thin films  
Appl. Phys. Lett., 106, 042101 (2015)

65. T. S. Krasienapibal, S. Inoue, T. Fukumura, and T. Hasegawa  
Observation of magnetic domain structure in anatase  $(\text{Ti},\text{Co})\text{O}_2$  thin film at room temperature  
Appl. Phys. Lett., 106, 202402 (2015)

66. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic Reductive Fluorination of Strontium Cobalt Oxide Epitaxial Thin Films

J Sol-Gel Sci Technol., 73, 527 (2015)

67. A. Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Low temperature epitaxial growth of anatase TaON using anatase TiO<sub>2</sub> seed layer

Jpn. J. Appl. Phys., 54, 080303 (2015)

68. M. Oka, H. Kamisaka, T. Fukumura, and T. Hasegawa

DFT-based Ab Initio MD Simulation of the Ionic Conduction in Doped ZrO<sub>2</sub> systems under Epitaxial Strain

Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 29057 (2015)

69. K. Kurita, A. Chikamatsu, K. Shigematsu, T. Katayama, H. Kumigashira, T. Fukumura and T. Hasegawa

Effects of Cr substitution on the magnetic and transport properties and electronic states of SrRuO<sub>3</sub> epitaxial thin films

Phys. Rev. B, 92, 115153 (2015)

70. T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, Y. Yokoyama, Y. Hirata, H. Wadati, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic synthesis of strontium cobalt oxyhydride thin film with perovskite structure

AIP Adv., 5, 107147 (2015)

71. D. Oka, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura and T. Hasegawa

Intrinsic high electrical conductivity of stoichiometric SrNbO<sub>3</sub> epitaxial thin film

Phys. Rev. B, 92, 205102 (2015)

72. J.-P. Niemelä, Y. Hirose, K. Shigematsu, M. Sano, T. Hasegawa, and M. Karppinen

Suppressed grain-boundary scattering in ALD Nb:TiO<sub>2</sub> thin films

Appl. Phys. Lett., 107, 192102 (2015)

73. J. Takahashi, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, C. Yang, T. Fukumura, I. Harayama, D. Sekiba, and T. Hasegawa

Composition-induced structural, electrical, and magnetic phase transitions in AX-type mixed-valence cobalt oxynitride epitaxial thin films

Appl. Phys. Lett. 107, 231906 (2015)

74. T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, H. Kumigashira and T. Hasegawa

Experimental and theoretical investigation of electronic structure of SrFeO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> epitaxial thin films prepared via topotactic reaction

Appl. Phys. Express, 9, 025801 (2016)



75. Il Jeon, S. Nakao, Y. Hirose, T. Hasegawa, and Y. Matsuo  
Indium-free Inverted Organic Solar Cells Using Niobium-doped Titanium Oxide with Integrated Dual Function of Transparent Electrode and Electron Transport Layer  
Adv. Electron. Mater., 1, 1500341 (2016)
76. S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa  
Effects of reductive annealing on insulating polycrystalline thin films of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub>: recovery of high conductivity  
J. Semicond., 37, 022001 (2016)
77. T. S. Krasienapibal, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Curie temperature of Co-doped TiO<sub>2</sub> as functions of carrier density and Co content evaluated from electrical transport and magnetization at low temperature regime  
AIP Adv., 6, 055802 (2016)
78. T. Katayama, A. Chikamatsu, T. Fukumura, and T. Hasegawa  
Topotactic reductive synthesis of A-site cation-ordered perovskite YBaCo<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (x = 4.5–5.5) epitaxial thin films  
Jpn. J. Appl. Phys., 55, 04EJ05 (2016)
79. T. Onozuka, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Fukumura, and T. Hasegawa  
Formation of defect-fluorite structured NdNiO<sub>x</sub>Hy epitaxial thin films via a soft chemical route from NdNiO<sub>3</sub> precursors  
Dolton Transactions, 45, 12114 (2016)
80. P. Mazzolini, V. Russo, C. S. Casari, T. Hitosugi, S. Nakao, T. Hasegawa, and A. Li. Bassi  
Vibrational - Electrical Properties Relationship in Donor Doped TiO<sub>2</sub> by Raman Spectroscopy  
J. Phys. Chem. C, 120, 18878 (2016)
81. T. Katayama, A. Chikamatsu, K. Yamada, K. Shigematsu, T. Onozuka, M. Minohara, H. Kumigashira, E. Ikenaga and T. Hasegawa  
Epitaxial growth and electronic structure of oxyhydride SrVO<sub>2</sub>H thin films,  
J. Appl. Phys., 120, 085305 (2016)
82. S. Nakao, H. Kamisaka, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Structural, electrical, and optical properties of polycrystalline NbO<sub>2</sub> thin films grown on glass substrates by solid

phase crystallization

Phys. Status Solidi A, in press

83. T. Yamazaki, K. Shigematsu, Y. Hirose, S. Nakao, K. Harayama, I. Harayama, D. Sekiba and T. Hasegawa

Amorphous ZnO<sub>x</sub>Ny thin films with high electron Hall mobility exceeding 200 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

Applied Physics Letters, 109, 262101 (2016)

84. K. Kawahara, A. Chikamatsu, T. Katayama, T. Onozuka, D. Ogawa, K. Morikawa, E. Ikenaga, Y. Hirose, I. Harayama, D. Sekiba, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic fluorination of perovskite strontium ruthenate thin films using polyvinylidene fluoride

CrystEngComm. 19, 313 (2017)

85. M. Sano, Y. Hirose, S. Nakao and T. Hasegawa

Strong Carrier Localization in 3d Transition Metal Oxynitride LaVO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> Epitaxial Thin Films

J. Mater. Chem. C 5, 1798 (2017)

86. D. Oka, Y. Hirose, F. Matsui, H. Kamisaka, T. Oguchi, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Muro, K. Hayashi and T. Hasegawa

Strain-engineering for Anion Arrangement in Perovskite Oxynitrides

ACS Nano, submitted

#### 【総説】

1. 山田直臣, 一杉太郎, ホエン ゴク ラン フン, 長谷川哲也

Nb ドープ TiO<sub>2</sub> (TNO) 多結晶薄膜-ITO 透明導電体の代替技術

金属 2008, 78(1), 26

2. 一杉太郎, 山田直臣, 長谷川哲也

TiO<sub>2</sub> 系透明導電材料の特徴

月刊ディスプレイ, 20, 2009年5月

3. 神坂英幸, 一杉太郎, 山下晃一

TiO<sub>2</sub> 系透明導電膜に含まれるドーパント-酸素欠陥複合構造の第一原理計算  
表面科学 31, 343 (2010)

4. 長谷川哲也

脱インジウム透明導電材料の最前線

化学経済, 57, 51 (2010).

5. 長谷川哲也、廣瀬 靖、中尾祥一郎

シリーズ 技術と産業を創出するK A S Tの研究成果 第 11 回透明導電材料の新展開  
工業材料 60 (6), 70-73 (2012)

6. 中尾祥一郎、長谷川哲也

透明電動膜の実用化と新機能開拓：赤外まで透明な SnO<sub>2</sub> 透明導電膜の開発  
未来材料, 12, (12), 33 (2012)

#### 【書籍】

1. 中尾祥一郎、長谷川哲也

透明導電性酸化物の新展開 ～脱インジウムと新機能の開拓～

CSJ カレントレビュー11 未来を拓く元素戦略 持続可能な社会を実現する化学 化学同人, 87, 2013 年 1 月

2. 中尾祥一郎、長谷川哲也

二酸化チタンを用いた透明導電膜の高屈折率化

『(高・低)屈折率材料の作製と屈折率制御技術』

技術情報協会, 第 2 章第 9 節 2014 年 9 月

#### 【口頭発表】

1. N. Yamada, T. Hitosugi, S. Nakao, J. Kasai, Y. Hirose, N. L. H. Hoang, T. Shimada and T. Hasegawa,

Growth of Transparent Conducting Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films on Glass using Seed Layers

MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008) (招待講演)

2. Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa

Large Electron Mass Anisotropy in Anatase Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Transparent Conductor

MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).

3. N. L. H. Hoang, N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa

Low-temperature Fabrication of Transparent Conductive Polycrystalline Nb-doped TiO<sub>2</sub> Films by Sputtering

MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).

4. K. Hatabayashi, X. Q. Cheng, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa

Magnetic properties of epitaxial  $\text{EuTiO}_3$  films grown by pulsed laser deposition

MRS Fall Meeting, Boston, Dec. 1-5 (2008).

5. T.Noguchi, T.Shimada, A.Hanzawa, and T.Hasegawa

Very High Temperature Chemical Vapor Deposition of New Carbon Thin Films using Organic Semiconductor

Molecular Beam Sources 8th International Conference on

Nano-Molecular Electronics (ICNME2008), Kobe, Dec

6. 竹内詩人, 一杉太郎, 鶴浜哲一, 近松 彰, 組頭広志, 尾嶋正治, 島田敏宏, 長谷川哲也,

「アナターゼ型  $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  エピタキシャル薄膜の電気輸

送特性と電子状態」

日本物理学会第 64 回年次大会, 東京, 2009 年 3 月

30 日

7. 中尾祥一郎, 一杉太郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

シード層導入による低抵抗多結晶  $\text{Ta:SnO}_2$  透明導電薄膜の作製

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 30 日

8. 長谷川哲也

$\text{TiO}_2$  薄膜へのドーピングによる機能発生

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 30 日

9. 廣瀬 靖, 奥本高行, 木村賢一, 長谷川哲也

単結晶押し付け法による非晶質基板上への 2 軸配向薄膜形成

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 31 日

10. 大野紗和子, 畑林邦忠, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也, PLD 法による層状ペロブスカイト構造  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

エピタキシャル薄膜の作成

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 31 日

11. 岩崎洋介, 福村知昭, 木村久道, 大久保昭, 長谷川哲也, 廣瀬 靖, 牧野哲征, 上野和紀, 川崎雅司

スピネルフェライト  $(\text{Zn,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  コンポジションスプレッド薄膜の磁気光学特性

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 31 日

12. 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, Hoang Ngoc Lam Huong, 島田敏宏, 長谷川哲也

アナターゼ型 Nb ドープ  $\text{TiO}_2$ (TNO) 透明導電膜の光学的輸送特性

第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日

13. 能川玄之, 近松 彰, 組頭広志, 尾嶋正治, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也  
アナターゼ型  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  薄膜の電気伝導性と電子状態第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日

14. 池宮 桂, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也,  
 $LaSrAlO_4(001)$ 基板上へ成長したアナターゼ  $Co_xTi_{1-x}O_{2-\delta}$  薄膜の輸送特性と磁性  
第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日

15. 坂井延寿, 雨宮健太, 近松 彰, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也  
酸化物強磁性希薄磁性半導体  $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$  の X 線磁気円二色性による研究  
第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日

16. 鶴浜哲一, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 近松 彰, 島田敏宏, 長谷川哲也  
 $LiMnO_2$  ( $\alpha$ - $NaFeO_2$  構造) 薄膜のエピタキシャル成長  
第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 1 日

17. 畑林邦忠, 廣瀬 靖, 程 向前, 一杉太郎, 島田敏宏, 長谷川哲也  
 $EuTiO_3$  エピタキシャル薄膜の磁気・誘電特性  
第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 4 月 2 日

18. T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao and T. Hasegawa  
Properties of  $TiO_2$ -based transparent conductor  
6<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Tokyo, Japan, April 30 (2009)

19. N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Transparent conducting Nb-doped anatase  $TiO_2$  (TNO) thin films sputtered from various oxidation state targets  
6<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Tokyo, Japan, April 30 (2009).(ポスター発表)

20. S. Nakao, T. Hitosugi, N. Yamada, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of Highly Conductive Ta-Doped  $SnO_2$  Polycrystalline Films on Glass Substrates Using Seed Layer by Pulsed Laser Deposition

6<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Tokyo, Japan, April 30  
(2009) (ポスター発表)

21. T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose and T. Hasegawa

Properties of TiO<sub>2</sub>-based transparent conducting oxide

European Materials Research Society 2009 Sprint Meeting, Strasbourg, France, June 8 (2009). (Invited)

22. 能川玄之, 近松 彰, 組頭広志, 尾嶋正治, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

アナターゼ型 Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜のキャリア生成機構

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 8 日

23. 竹内詩人, 近松 彰, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

アナターゼ型 Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の電気輸送特性

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 8 日

24. 廣瀬 靖, 木村賢一, 長谷川哲也

単結晶押し付け法による非晶質基板上への 2 軸配向薄膜形成(2)

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 9 日

25. 松山敏也, 近松 彰, 雨宮健太, 能川玄之, 坂井延寿, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

軟 X 線吸収分光による無限層構造 SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の電子構造

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 10 日

26. 畑林邦忠, 廣瀬 靖, 近松 彰, 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 島田敏宏, 長谷川哲也

EuTiO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の磁気誘電効果

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 10 日

27. 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也

低赤外吸収・高移動度 Ta:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 11 日

28. 毛利 聖, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 島田敏宏, 長谷川哲也

PLD 法によるアナターゼ型 F:TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 11 日

29. 山田直臣, 柴田竜雄, 平 建治, 廣瀬 靖, 一杉太郎, 中尾祥一郎, ゴク・ラン・フン・ホァン, 島田

敏宏, 佐々木高義, 長谷川哲也

$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート上へ成長させた c 軸配向アナターゼ型  $\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{0.06}\text{O}_2$ (TNO)透明導電膜

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 11 日

30. 平 健治, 廣瀬 靖, 山田直臣, 中尾祥一郎, 柴田竜雄, 佐々木高義, 小暮敏博, 島田敏宏, 長谷川哲也

無機ナノシートを用いたアナターゼ型 Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  透明導電膜の配向制御

応用物理学会 2009 年度秋季大会, 富山大学, 2009 年 9 月 11 日

31. 大槻 匠, A. Chainani, 高田恭孝, 松波雅治, 江口律子, 西野吉則, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 長谷川哲也, 辛 埴

硬 X 線光電子分光による  $\text{Co}:\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3$  二層膜の研究

日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学, 2009 年 9 月 26 日

32. T.Noguchi, T.Shimada, T.Chiba, M.Terada, and T.Hasegawa

Solid-phase growth of graphitic carbon films on single crystalline oxide substrates PB3.14

The 3rd International Conference of New Diamond and Nano Carbons (NDNC2009), Traverse,U.S.A, June (2009)

33. T. Hitosugi, J. Kasai, M. Moriyama, K. Goshonoo, S. Nakao, N. Yamada and T. Hasegawa

$\text{TiO}_2$ -based transparent conducting oxide for GaN light emitting diodes

Materials Research Society, Boston, U.S.A, Nov. 30 (2009)

34.A.Chikamatsu, U.Takeuchi, T.Hitosugi, H.Kumigashira, M.Oshima, Y.Hirose, T.Shimada and T. Hasegawa

Transport Properties and Electronic States of Anatase  $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  Epitaxial Thin Films

MRS Fall Meeting, Boston, Nov 30-Dec 4 2009

35.平 健治, 廣瀬 靖, 山田直臣, 中尾祥一郎, 柴田竜雄, 佐々木高義, 小暮敏博, 島田敏宏, 長谷川哲也

$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートを用いたアナターゼ型 Nb: $\text{TiO}_2$  透明導電膜の配向制御

第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 沖縄 2009 年 1 月

36. 毛利 聖, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 島田敏宏, 長谷川哲也

パルスレーザー堆積法によるアナターゼ型 F: $\text{TiO}_2$  エピタキシャル薄膜の作製

第 48 回セラミックス基礎科学討論会, 沖縄 2009 年 1 月

37. 近松 彰, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 組頭広志, 尾嶋正治, 長谷川哲也

アナターゼ型  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  エピタキシャル薄膜の電気輸送特性と電子状態

応用物理学会 2010 年度春季大会, 東海大学, 2010 年 3 月 17 日

38. 竹内詩人, 近松 彰, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 組頭広志, 尾嶋正治, 長谷川哲也  
アナターゼ型  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  エピタキシャル薄膜の電気輸送特性と電子状態 (17p-TQ-3)  
応用物理学会 2010 年度春季大会, 東海大学, 2010 年 3 月 17 日

39. 畑林邦忠, 廣瀬 靖, 近松 彰, 中尾祥一郎, 一杉太郎, 島田敏宏, 長谷川哲也  
 $\text{EuTiO}_3$  エピタキシャル薄膜の磁気誘電効果(2)  
応用物理学会 2010 年度春季大会, 東海大学, 2010 年 3 月 18 日

40. 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 長谷川哲也  
シード層を用いた  $\text{Nb:SnO}_2$  透明導電膜の作製  
応用物理学会 2010 年度春季大会, 東海大学, 2010 年 3 月 18 日

41. 大野紗和子, 畑林邦忠, 廣瀬 靖, 近松 彰, 島田敏宏, 長谷川哲也  
層状ペロブスカイト強誘電体  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  薄膜の合成  
応用物理学会 2010 年度春季大会, 東海大学, 2010 年 3 月 20 日

42. K.Ikemiya, Y.Hirose, T.Shimada, and T.Hasegawa  
Preparation of Co nanoparticles embedded in anatase matrix by pulsed laser deposition (S1.00102)  
APS March Meeting 2010, Portland,U.S.A, Mar17 (2010)

43. S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of  $\text{SnO}_2$ -based transparent conductive thin films using anatase  $\text{TiO}_2$  seed layers  
The 37th International Symposium on Compound Semiconductors, Takamatsu, May 31, 2010. (ポスター発表)

44. T. Hasegawa  
Fundamental properties and application of Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$  transparent conducting films  
CIMTEC2010 (5th Forum on New Materials), Italy, June 14, 2010.(Invited)

45. Y. Hirose, K. Kimura, K. Taira, S. Nakao and T. Hasegawa  
Fabrication of (001)-oriented Anatase  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  Films on Glass Substrate with Perfectly Aligned  $\text{LaAlO}_3$  Seed Layer  
CIMTEC2010 (5th Forum on New Materials), Montecatini Terme, Tuscany, Italy, June 17, 2010.

46. E. Sakai, K. Amemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa



X-ray magnetic circular dichroism study of room-temperature ferromagnetism in Fe-doped TiO<sub>2</sub>

37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, Vancouver, Canada, July 13, 2010.

47. E. Sakai, K. Amemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa,

“X-ray magnetic circular dichroism study of room-temperature ferromagnetism in Fe-doped TiO<sub>2</sub>”, 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, Vancouver, Canada, July 13, 2010

48. Y. Hirose

Properties and fabrication technique of TiO<sub>2</sub>-based transparent conducting thin films

CECAM Workshop “Titania for all seasons”, Bremen, Germany, September 7, 2010.(Invited)

49. 松山敏也, 近松 彰, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

元素置換した SrFeO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の作製

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14 日.

50. 近松 彰, 松山敏也, 廣瀬 靖, 組頭広志, 尾嶋正治, 長谷川哲也

放射光電子分光による無限層構造 SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の電子状態

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14 日.

51. 重松 圭, 近松 彰, 廣瀬 靖, 島田敏宏, 和田恭雄, 長谷川哲也

平面型スパインバルブ素子における La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 電極の結晶磁気異方性

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14 日

52. 岡 大地, 廣瀬 靖, 大野紗和子, 畑林邦忠, 浮田 昂, 伊藤誠二, 森田 明, 松崎浩之, 福谷克之, 長谷川哲也

ペロブスカイト型 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜のエピタキシャル合成と誘電性

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 15 日.

53. 浮田 昂, 大野紗和子, 廣瀬 靖, 畑林邦忠, 長谷川哲也

パルスレーザー蒸着法による層状ペロブスカイト Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 薄膜の合成

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 15 日.

54. 中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

シード層を用いた W:SnO<sub>2</sub> 系透明導電膜の作製

2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 16 日

55. 平 健治, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 小暮敏博, 柴田竜雄, 佐々木高義, 長谷川哲也  
無機ナノシート上に成長した  $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  結晶性の微視的評価  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 16 日
56. 毛利 聖, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 山田直臣, 島田敏宏, 長谷川哲也  
F:TiO<sub>2</sub> 透明導電体におけるドーパント特性  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 16 日
57. ゴ克蘭フンホァン, 広瀬 靖, 中尾祥一郎, 平 健二, 長谷川哲也  
アモルファス Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜結晶化過程の解析  
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 16 日
58. E. Sakai, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa,  
Paramagnetic insulator to ferromagnetic metal transition in transition-metal doper TiO<sub>2</sub>  
17<sup>th</sup> Workshop on Oxide Electronics, Hyogo, 2010 年 9 月 21 日 (ポスター講演)
59. 大槻 匠, A.Chainani, 江口律子, 松波雅治, 大浦正樹, 仙波泰徳, 大橋治彦, 長谷川哲也, 辛 埴  
光電子分光による LaCoO<sub>3</sub> 薄膜の研究  
日本物理学 2010 年年秋季大会 大阪府立大学, 2010 年 9 月 24 日
60. T. Hasegawa, S. Ono, Y. Hirose, K. Hatabayashi, T. Ukita, T. Fukumura, and Y. Wada  
Fabrication of ferroelectric Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films with layered perovskite structure by temperature gradient pulsed laser deposition method  
6th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology, Hokkaido, October 28, 2010. (ポスター発表)
61. T. Hasegawa  
Fabrication and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Thin Films  
The 3rd International Congress on Ceramics (ICCS3), Osaka, November 16, 2010. (Invited)
62. K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki and T. Hasegawa  
Crystallographic orientational control of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates with inorganic nanosheets  
MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A, November 29, 2010.
63. Y. Hirose, K. Kimura and T. Hasegawa

Fabrication of single crystal-like thin films on glassy materials by the crystal imprint epitaxy  
MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A, Dec 1, 2010.

64. M. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Shimada and T. Hasegawa  
Transparent conductivity in fluorine-doped anatase  $\text{TiO}_2$  epitaxial thin films  
MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A, Dec 1, 2010.

65. Y. Hirose  
Lateral Epitaxial Crystallization of Oxide Thin Films on Glass Substrates with Sparsely Located Inorganic Nanosheet  
Templates  
INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACE SCIENCE (ISSS) - 6 , Tokyo, Dec12,2010

66.T.Kawashima  
12PN-15 : Epitaxial growth of perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$  thin film by pulsed laser deposition  
INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACE SCIENCE (ISSS) - 6 , Tokyo, Dec12,2010

67. D. Oka, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Ukita, S.Ito, A. Morita, H. Matsuzaki, K. Fukutani and T.  
Hasegawa,  
Dielectric properties of perovskite oxynitride  $\text{SrTaO}_{3-y}\text{N}_y$  epitaxial thin films  
Pacifichem2010, Hawaii, U.S.A, December 16, 2010.(ポスター発表)

68. T. Ukita, S. Ohno, Y. Hirose, K. Hatabayashi and T. Hasegawa  
Dielectric properties of layered perovskite  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin films epitaxially stabilized on (110) plane of perovskite-type  
single crystalline substrate  
Pacifichem2010, Hawaii, U.S.A, December 16, 2010.(ポスター発表)

69. N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi and T. Hasegawa  
 $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  Thin Films Sputtered on Various Substrates  
7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Waseda, March 14,  
2011.(ポスター発表)

70. K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki and T. Hasegawa  
Crystallographic Orientational Control of Nb-doped Anatase  $\text{TiO}_2$  Thin Films on Glass Substrates with Inorganic  
Nanosheets  
7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Waseda, March 14, 2011.  
(ポスター発表)

71. S. Mohri, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Shimada and T. Hasegawa  
Fabrication of a New Transparent Conducting Oxide: Fluorine-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films  
7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Waseda, March 14, 2011.  
(ポスター発表)
72. S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose and T. Hasegawa  
High Mobility W-doped SnO<sub>2</sub> Transparent Conductive Thin Films Using Rutile Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Solid Solution Seed Layers  
7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Waseda, March 15, 2011.  
(ポスター発表)
73. N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, N. Yamada and T. Hasegawa  
Influence of shadow effect in structure of sputter-deposited TiO<sub>2</sub> based films  
7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Waseda, March 15, 2011.  
(ポスター発表)
74. 平 健治, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 小暮敏博, 柴田竜雄, 佐々木高義, 長谷川哲也,  
無機ナノシートによる新しい配向制御法と Nb<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の低抵抗化  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24 日 (招待講演)
75. 山田直臣, 中尾祥一郎, 一杉太郎, 長谷川哲也  
TiO<sub>2</sub> シード層を用いてスパッタ成膜した Ta:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24 日
76. 中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也  
ルチル(Ti,Nb)O<sub>2</sub> 固溶体シード層を用いた高移動度 W:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24 日
77. ゴ克蘭フン ホァン, 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 山田直臣, 長谷川哲也  
スパッタ法で作製した Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶構造に対する斜影効果の影響  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 24 日.
78. 近松 彰, 松山敏也, 廣瀬 靖, 組頭広志, 尾嶋正治, 長谷川哲也  
放射光電子分光による無限層構造 Eu<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> 薄膜の電子状態  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 25 日.

79. 大瀧未帆, 近松 彰, 重松 圭, 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
パルスレーザー堆積法を用いた SrLaVMoO<sub>6</sub> 薄膜の作製と評価  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 25 日.
80. 岡 大地, 廣瀬 靖, 伊藤誠二, 森田 明, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 長谷川哲也  
新奇強誘電体ペロブスカイト型 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の誘電特性評価  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 25 日.
81. 松山敏也, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
Eu 置換した SrFeO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の輸送・磁気特性  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 26 日
82. 片山 司, 近松 彰, 松山敏也, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
Sm 置換による絶縁体無限層酸化物 SrFeO<sub>2</sub> 薄膜の金属化  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 26 日
83. 重松 圭, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 和田恭雄, 長谷川哲也  
平面型巨大磁気抵抗素子における La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 電極の Ru 置換効果  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月 26 日.
84. 川嶋辰典, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也,  
PLD 法による MnTiO<sub>3</sub> 薄膜の作製  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学,  
2011 年 3 月 26 日
85. T. Hasegawa  
Fundamental Properties and Applications of TiO<sub>2</sub>-based Transparent Conducting Thin Films  
2011 MRS Spring Meeting, San Francisco, U.S.A, April 27 (2011).(招待講演)
86. 岡 大地, 廣瀬 靖, 伊藤誠二, 森田 明, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 長谷川哲也  
新奇強誘電体ペロブスカイト型 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の誘電特性評価 II  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 30 日

87. 重松 圭, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 和田恭雄, 長谷川哲也  
NdGaO<sub>3</sub> 基板上的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜に対する Ru 置換効果  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 30 日
88. 岡崎壮平, 大久保純平, 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 福村知昭, 一杉太郎, 長谷川哲也  
窒素アニールによる Nb ドープ TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の作製  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 8 月 31 日
89. 大瀧未帆, 近松 彰, 重松 圭, 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
LSAT 基板上に堆積させた SrLaVMoO<sub>6</sub> 薄膜の輸送・磁気特性  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 9 月 1 日
90. 島本憲太, 廣瀬 靖, 畑林邦忠, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也  
量子常誘電体 EuTiO<sub>3</sub> 薄膜に対する電場効果  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 9 月 1 日
91. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> 薄膜の構造と輸送特性  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 9 月 1 日
92. 中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也  
ルチル(Ti,Nb)O<sub>2</sub> 固溶体シード層を用いた高移動度 W:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜(2)  
第 72 回応用物理学学会学術講演会, 山形大学, 2011 年 9 月 2 日
93. Y. Hirose, S. Nakao, N. L. Huong, K. Taira, N. Yamada and T. Hasegawa  
Recent progress on TiO<sub>2</sub>-based transparent conducting thin films  
E-MRS 2011 Fall Meeting, Warsaw, Poland, Sept. 19(2011). (Invited)
94. K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Enhanced Coercivity of Half-metallic La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Enhanced by Both Ru Doping and Anisotropic Epitaxial Strain  
56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, U.S.A, Nov. 1 (2011)
95. T. Ukita, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Magnetic and dielectric properties of layered perovskite Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin film epitaxially stabilized on a perovskite single crystal  
56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, U.S.A, Nov. 2 (2011). (ポスター発表)

96. A. Chikamatsu, T. Matsuyama, Y. Hirose, T. Fukumura, T. Hasegawa  
Carrier Doping into SrFeO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films by Eu-Substitution  
2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, U.S.A., Nov. 28(2011)
97. S. Nakao, Y. Hirose and T. Hasegawa  
SnO-mediated (100) oriented growth of SnO<sub>2</sub> thin films on polycrystalline anatase TiO<sub>2</sub> seed layer  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
98. A. Chikamatsu, T. Matsuyama, Y. Hirose, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Hasegawa  
Investigation of electronic states of infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> epitaxial thin films by x-ray photoemission and absorption spectroscopies  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
99. K. Shigematsu, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Effect of Ru-doping on the Magnetic Properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> on NdGaO<sub>3</sub>(110)  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
100. K. Shimamoto, Y. Hirose, K. Hatabayashi, S. Nakao, T. Fukumura and T. Hasegawa  
Effect of electric field on quantum paraelectricity in EuTiO<sub>3</sub> epitaxial thin film  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
101. Y. Park, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Effect of Surface Morphology of Aluminum Thin Film on the Growth of Porous Alumina Structure  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
102. C. Yang, Y. Park, Y. Hirose and T. Hasegawa  
Enhanced Solid-phase Crystallization of Amorphous TiO<sub>2</sub> by Oxide-metal Interactions  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
103. K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki and T. Hasegawa  
Lateral Epitaxial Crystallization of Oxide Thin Films on Glass Substrates with Sparsely Located Inorganic Nanosheet Templates  
International Symposium Surface Science, Tokyo, Dec. 12 (2011). (ポスター発表)
104. 相澤和樹, 廣瀬靖, 岡 大地, 中尾祥一郎, 近松 彰, 福村知昭, 長谷川哲也

YMnO<sub>3</sub> 強誘電体薄膜の光起電力効果

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日(ポスター発表)

105. 鈴木 温, 岡 大地, 廣瀬 靖, 伊藤誠二, 森田 明, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

アナターゼ型 TaON エピタキシャル薄膜の物理特性

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 15 日

106. 楊 長, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 長谷川哲也

Enhanced Solid-phase Crystallization of Amorphous TiO<sub>2</sub> by Oxide-metal Interactions

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 16 日

107. 島本憲太, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

EuTiO<sub>3</sub>(111)薄膜の合成とその磁気特性

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 16 日

108. 近松 彰, 片山 司, 廣瀬 靖, 組頭広志, 尾嶋正治, 福村知昭, 長谷川哲也

放射光電子分光による無限層構造 Sr<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> 薄膜の電子状態

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 16 日

109. 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

TNO 透明導電膜を利用した色素増感太陽電池の作製

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 17 日

110. 渡部愛理, 池宮 桂, 近松 彰, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

(Ag,Co)共添加 TiO<sub>2</sub> 薄膜における局在プラズモン共鳴

2012 年春季第 59 回応用物理関係連合講演会, 東京, 2012 年 3 月 18 日

111. A. Watanabe, K. Ikemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Local surface plasmon resonance of Ag/Co nanorod structures embedded in TiO<sub>2</sub> films

Yamada Conference LXVI- International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 2012 年 6 月 4 日, 東京 (ポスター発表)

112. S. Nakao and T. Hasegawa

Indium-free TCO for various applications



The9th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG9), 2012 年 6 月 27 日, オランダ  
(Invited)

113. Y. Hirose, D. Oka, and T. Hasegawa

Ferroelectricity in Epitaxial Thin Film of Perovskite Oxynitride SrTaO<sub>2</sub>N

ICYRAM2012, Singapore, Jul. 6, (2012) (Invited)

114. A. Watanabe, K. Ikemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose and T. Hasegawa

Local surface plasmon resonance of Ag/Co nanostructures selfassembled in TiO<sub>2</sub> films

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 11 日

115. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也

SrFeO<sub>2</sub> 薄膜における輸送特性の基板依存性

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 11 日

116. 島本憲太, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

固相エピタキシー法による高品質 EuTiO<sub>3</sub>(100) 薄膜の合成

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 11 日

117. 相澤和樹, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 近松 彰, 福村知昭, 長谷川哲也

六方晶 YMnO<sub>3</sub> 強誘電体薄膜の光応答

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 12 日

118. 小川大輔, 福村知昭, 長田 実, 佐々木高義, 長谷川哲也

単一高誘電率ナノシートの絶縁特性

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 12 日

119. Thantip Krasienapibal, 福村知昭, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

Enhanced Mobility in self-buffered Anatase TiO<sub>2</sub> Grown at Low Temperature

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 13 日

120. 中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

基板からの格子歪による Nb:SnO<sub>2</sub> 薄膜のキャリア生成の増強

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

(ポスター発表)

121. 鈴木 温, 廣瀬 靖, 岡 大地, 中尾祥一郎, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

アナターゼ型 TaON エピタキシャル薄膜の物理特性 II

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 13 日

(ポスター発表)

122. 岡 大地, 廣瀬 靖, 伊藤誠二, 森田 明, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 長谷川哲也

ペロブスカイト型酸窒化物 ATaO<sub>2</sub>N (A = Sr, Ca) エピタキシャル薄膜の誘電特性

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

123. Jie Wei, 福村知昭, 長谷川哲也

Epitaxial Growth of Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films on Perovskite Substrates by Pulsed Laser Deposition

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

124. 井上 俊, 福村知昭, 長谷川哲也

室温強磁性半導体(Ti,Co)O<sub>2</sub> の磁区構造の観測

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

125. 服部祐樹, 浅野哲広, 中尾祥一郎, 二宮善彦, 佐藤厚, 長谷川哲也, 山田直臣

TiO<sub>2</sub>-NbO<sub>2</sub> 固溶体シード層を用いてスパッタ成膜した Ta:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

126. 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

TNO 透明導電膜の導入と界面抵抗の低減による色素増感太陽電池の高効率化

第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 2012 年 9 月 14 日

127. 岡 大地, 廣瀬靖, 神坂英幸, 長谷川哲也, 伊藤誠二, 森田明, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎

ペロブスカイト型酸窒化物エピタキシャル薄膜の誘電特性

日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋

128. 鈴木 温, 廣瀬 靖, 岡 大地, 福村知昭, 長谷川哲也, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎

アナターゼ型 TaON エピタキシャル薄膜の物理特性

日本セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム, 2012年9月19日, 名古屋

129. T.Katayama, A.Chikamatsu, Y. Hirose, T.Fukumura, and T.Hasegawa

Metallic conduction behavior in Sm-substituted  $\text{SrFeO}_{2+d}$  thin films with infinite-layer structure

The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Sep 25,2012(ポスター発表)

130. K,Shimamoto, Y.Hirose, S.Nakao, T.Fukumura, and T.Hasegawa

Improved surface morphology in  $\text{EuTiO}_3$  epitaxial thin film grown by solid phase epitaxy

The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Sep 25,2012(ポスター発表)

131. A.Chikamatsu, T.Matsuyama, T.Katayama, Y.Hirose, H.Kumigashira, M.Oshima, T.Fukumura, and T.Hasegawa

Electronic and transport properties of infinite-layer  $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_{2+d}$  thin films

The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Sep 25,2012(ポスター発表)

132. T. S. Krasienapibal, T. Fukumura, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Low temperature epitaxial growth of anatase  $\text{TiO}_2$  thin film by pulsed laser deposition

The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Nara, Sep 25,2012(ポスター発表)

133. S. Inoue, T. Fukumura and T. Hasegawa

Observation of Magnetic Domain Structure in Room Temperature Ferromagnetic Semiconductor  $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$  (PS-12-10)

2012 International Conference on Solid State Devices and Materials(SSDM 2012), Kyoto, Sep 26,2015

(ポスター発表)

134. H.Kamisaka, D.Oka, Y.Hirose, and T.Hasegawa

The Anion Ordering and the Dielectric Properties of Perovskite Oxynitride Epitaxial Thin Film  $\text{SrTaO}_2\text{N}$

17th Malaysian Chemical Congress (17MCC), Kuala Lumpur, Oct. 2012. (Invited)

135. H.Kamisaka, K.Yamashita, and T.Hasegawa

DFT-based First-Principle Calculations of Nb and F-doped anatase  $\text{TiO}_2$  Systems as candidates of alternative transparent conductive oxides

Cambodian Malaysian Chemical Conference (CMCC), Siem Reap, Oct. 2012. (Invited)

136. S. Okazaki, K.Taira, N.L.H.Hoang, S.Nakao, Y. Hirose, T.Hitosugi, and T.Hasegawa

Fabrication of highly conducting Nb-doped  $\text{TiO}_2$  thin films on glass substrate

4th International Symposium on Transparent Conductive Materials (former TCOs), GREECE, Oct 26,2012 (Invited)

137. 神坂英幸, 水口菜々子, 山下晃一, 長谷川哲也  
第一原理計算を用いた F ドープ  $\text{TiO}_2$  系のキャリア活性化率と  $\text{TiOF}_2$  生成の熱力学  
第 3 回 CMSI 研究会,名古屋,2012 年 12 月
138. S.Ioue, T.Fukumura, and T.Hasegawa  
Dependence of Magnetic Domain Structure on Carrier Density in Room Temperature Ferromagnetic Semiconductor  
(Ti,Co) $\text{O}_2$   
Physics and Applications of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PASPS), 九州大学伊都キ 2012 年 12 月 20  
日
139. 中尾祥一郎, 長谷川哲也  
 $\text{SnO}_2$  系フルスペクトル透明導電膜  
プラズマ研究会, 茨城, 2013 年 3 月 15 日
140. D.Oka, Y.Hirose, H.Kamisaka, T.Fukumura, S.Ito, A.Morita, H.Matsuzaki, K.Fukutani, S.Ishii, K.Sasa, D.Sekiba, and  
T.Hasegawa  
Dielectric properties of perovskite oxynitride epitaxial thin films  
APS March Meeting, Baltimore, U.S.A, Mar 19(2013)
141. 高木亮介, 近松 彰, 片山 司, 広瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
 $\text{CaH}_2$  反応による  $\text{S}_r\text{CuO}_2$  薄膜の構造変化  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 27 日 (ポスター発表)
142. 渡部愛理, 小竹勇己, 近松 彰, 廣瀬 靖, 上野貢生, 長谷川哲也, 三澤弘明  
Ag, Co ナノ構造を有する  $\text{TiO}_2$  薄膜の光電変換  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 27 日
143. 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
固相成長による  $\text{NbO}_2$  薄膜の作製  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 27 日 (ポスター発表)
144. 栗田佳織, 近松 彰, 重松 圭, 福村知昭, 長谷川哲也  
 $\text{SrTiO}_3$  基板上に堆積させた  $\text{SrRu}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$  薄膜の輸送・磁気特性  
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 27 日 (ポスター発表)

145. 小野塚智也, 近松 彰, 片山 司, 重松 圭, 福村知昭, 長谷川哲也  
NdNiO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の作製と物性評価

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 28 日

146. 重松 圭, 近松 彰, 福村知昭, 豊田智史, 池永英司, 長谷川哲也  
Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6,δ</sub> 単結晶薄膜の電気特性・電子状態評価

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 28 日

147. 岡崎壮平, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 楊 長, 鈴木 温, 岡 大地, 長谷川哲也  
酸窒化インジウム(InO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) エピタキシャル薄膜の物性

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 29 日

148. Xi Shen, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
パルスレーザー堆積法を用いた Mn<sub>4</sub>N エピタキシャル薄膜の作製と評価

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 30 日

149. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
CaH<sub>2</sub> による SrFeO<sub>2</sub> 薄膜へのトポタクティック水素注入

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 30 日

150. 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也  
パルスレーザー堆積法を用いた Mn<sub>4</sub>N エピタキシャル薄膜の作製と評価

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 30 日

151. P.Youngok, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, J.Kim, J.Xu, 長谷川哲也  
Electrical transport properties of porous Bi thin films

第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 厚木, 神奈川 2013 年 3 月 30 日

152. N. Yamada, S. Takagi, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa  
Orientation Dependent Conductivity of Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Thin Films

8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8),  
Tokyo, May 13 (2013) (ポスター発表)

153. S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Fabrication of Ta-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films on Unheated Glass Substrates by Pulsed Laser Deposition

8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8),

Tokyo, May 13 (2013) (ポスター発表)

154. Y. Hattori, T. Asano, S. Nakao, A. Sato, Y. Ninomiya, T. Hasegawa and N. Yamada

Transparent Conducting Ta-Doped SnO<sub>2</sub> Films Sputtered on Rutile-Type TiO<sub>2</sub>NbO<sub>2</sub> Solid Solution Seed Layers

8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8),

Tokyo, May 14 (2013) (ポスター発表)

155. S. Okazaki, S. Nakao, Y. Hirose, Y. Chang and T. Hasegawa

Physical Properties of Anion-Substituted Indium Oxide Epitaxial Thin Films

8<sup>th</sup> International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8),

Tokyo, May 14 (2013) (ポスター発表)

156. A. Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, H. Matsuzaki, K. Fukutani, S. Ishii, K. Sasa, D. Sekiba, T. Fukumura and T. Hasegawa

Anovel high mobility oxynitride semiconductor: anatase TaON epitaxial thin film

8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-8),

Tokyo, May 14 (2013) (ポスター発表)

157. S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Fabrication of NbO<sub>2</sub> Thin Films Using Solid Phase Crystallization

The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, Kobe, May 21 (2013).

158. D. Oka, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura, S. Ito, A. Morita, H. Matsuzaki, K. Fukutani, S. Ishii, K. Sasa, D. Sekiba, and T. Hasegawa

Dielectric properties of d0 perovskite oxynitride ATaO<sub>2</sub>N epitaxial thin films

2013 E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, May 27 (2013).

159. Y. Hirose, S. Mohri, S. Nakao and T. Hasegawa

Epitaxial growth of fluorine-doped anatase TiO<sub>2</sub> thin films by reactive pulsed laser deposition

2013 E-MRS spring meeting, Strasbourg, May 28 (2013). (ポスター)

160. A. Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, H. Matsuzaki, K. Fukutani, S. Ishii, K. Sasa, D. Sekiba, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Optical and electrical transport properties of anatase TaON epitaxial thin film

2013 E-MRS Spring Meeting, France, May 29 (2013).

161. C. Yang, Y. Hirose, S. Nakao and T. Hasegawa

Lowering the synthesis temperature of anatase TiO<sub>2</sub> thin films by oxide-metal interactions

2013 E-MRS spring meeting, Strasbourg, May 30 (2013) (ポスター発表)

162. T. Hasegawa

Fabrication of ferroelectric SrTaO<sub>2</sub>N epitaxial thin films by nitrogen plasma assisted pulsed laser deposition

UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium 2013, Seoul, June 10 (2013) (Invited)

163. 渡部愛理, 小竹勇己, 近松 彰, 廣瀬 靖, 上野貢生, 三澤弘明, 長谷川哲也

Ag,Co ナノ構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜の光電変換

シンポジウム「液相高密度エネルギーナノ反応場」, 東京, 2013 年 8 月 9 日

164. 佐野真仁, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 楊 長, 岡崎壮平, 福村知昭, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 福谷克之, 長谷川哲也

LaVO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> エピタキシャル薄膜の作製及び物性評価

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 16 日

165. Thantip Krasienapibal, 福村知昭, 廣瀬 靖, 迫 龍太, 長尾雅則, 綿打敏司, 田中 功, 長谷川哲也

Electrical Transport Properties of Self-buffered Anatase TiO<sub>2</sub>

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 16 日 (ポスター発表)

166. 岡崎壮平, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 楊 長, 長谷川哲也

酸フッ化インジウム(InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>)エピタキシャル薄膜の作製

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 17 日

167. 鈴木 温, 廣瀬 靖, 岡 大地, 中尾祥一郎, 松崎浩之, 福谷克之, 石井 聡, 笹 公和, 関場大一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

アナターゼ型 Ti<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>1+y</sub>N<sub>1-z</sub> 薄膜のエピタキシャル成長

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 17 日

168. 服部祐樹, 中尾祥一郎, 二宮善彦, 佐藤 厚, 長谷川哲也, 山田直臣

TiO<sub>2</sub>-NbO<sub>2</sub> 固溶体シード層を用いてスパッタ成膜した Ta:SnO<sub>2</sub> 透明導電膜(II)

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 17 日

169. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 高木亮介, 神坂英幸, 福村知昭, 長谷川哲也

トポタクティック反応による SrFeO<sub>x</sub> 薄膜のフッ素置換

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 18 日

170. 小野塚智也, 近松 彰, 片山 司, 福村知昭, 長谷川哲也

ポリフッ化ビニリデンを用いた  $RNiO_3$  ( $R=La, Nd$ ) 薄膜へのフッ素ドーブ

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 18 日

171. J.Weil, T.Fukumura<sup>1</sup>, Y.Hirose, and T.Hasegawa

Epitaxial Growth of  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$  Thin Film on Perovskite Substrates by Pulsed Laser Deposition

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 18 日

172. S. Nakao, N. Yamada, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Study on  $SnO_2$  Transparent Conductive Thin Films by Pulsed Laser Deposition

2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Sept. 18 (2013). (Invited)

173. 岡真悠子, 神坂英幸, 福村知昭, 長谷川哲也

ジルコニアの酸素イオン伝導におけるアニオンドーブの効果と電荷状態の第一原理計算

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 19 日(ポスター発表)

174. 高橋純平, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 楊 長, 岡崎壮平, 福村知昭, 長谷川哲也

反応性パルスレーザー堆積法による  $CoO_xN_y$  薄膜のエピタキシャル成長

第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2013 年 9 月 20 日

175. 岩城 諒, 竹村秀一郎, 奥谷昌之, 岡崎壮平, 中尾祥一郎, 坂井延寿, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也

TNO 透明伝導膜の導入による色素増感太陽電池の高効率化

2013 年電気化学秋季大会, 東京, 2013 年 9 月 27 日

176. 岡崎壮平, 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

透明機能性薄膜の研究

平成 25 年度 神奈川県ものづくり技術交流会, 神奈川, 2013 年 10 月 24 日

177. T. Hasegawa

Development of Electronic Functional Materials by Using Novel Thin Film Technology

UTokyo Forum, Chile, Nov. 8 (2013). (Invited)

178. T. Hasegawa



Magnetic and magnetoelectric properties of  $\text{EuTiO}_3$  epitaxial thin films

The 9th China-Korea-Japan Joint Symposium on Advanced Materials, Saga, Nov.25, (2013) (Invited)

179. D. Ogawa, T. Fukumura, M. Osada, T. Sasaki and T. Hasegawa

Insulating and Dielectric Properties of an Individual Titania Nanosheet

2013 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., Dec.5(2013)

180. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也

PVDF を用いた  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜のトポタクティックフッ素化反応

第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 神奈川, 2014 年 3 月 17 日 (ポスター発表)

181. 山崎崇範, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 原山 勲, 関場大一郎, 長谷川哲也

パルスレーザー蒸着法を用いた  $\text{SnO}_x\text{N}_y$  薄膜の合成と物性評価

第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 神奈川, 2014 年 3 月 17 日 (ポスター発表)

182. 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也

非晶質  $\text{SnO}_2$  薄膜の電気伝導: Ta 置換量依存性

第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 神奈川, 2014 年 3 月 17 日 (ポスター発表)

183. Thantip S Krasienapibal, 福村知昭, 長谷川哲也

Improved magnetization in  $(\text{Ti,Co})\text{O}_2$  with non-magnetic capping layer

第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 2014 年 3 月 18 日

184. 岡 大地, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

Nb 系ペロブスカイト型酸窒化物薄膜の電気輸送特性

第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 相模原, 2014 年 3 月 18 日

185. T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic fluorination of strontium iron oxide thin films using polyvinylidene fluoride

European Materials Research Society, France, May.27 (2014) (ポスター発表)

186. Y. Hirose, A. Suzuki, Y. Chang and T. Hasegawa

Electrical and optical properties of transition metal oxynitride epitaxial thin films

EMN Summer Meeting, Mexico, Jun 11 (2014) (Invited)

187. A. Chikamatsu, T. Katayama, Y. Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura and T. Hasegawa

Topotactic reaction of iron oxide thin films

Collaborative Conference on Materials Research 2014 (CCMR), Incheon(Korea), June 25(2014) (Invited)

188.小川大輔, 赤塚公章, 福村知昭, 長田 実, 佐々木高義、長谷川哲也

単一  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2^{0.52}$ -ナノシートの絶縁・誘電特性

日本ゾル-ゲル学会 第12回討論会, 茨城, 2014年8月8日 (ポスター発表)

189.Jie Wei, 福村知昭, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

Impedance Study of Epitaxial  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  Thin

Films on Perovskite Substrates Deposited by Pulsed Laser Deposition

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日

190.片山 司, 近松 彰, 神坂英幸, 廣瀬 靖, 福村知昭, 長谷川哲也

ペロブスカイト構造を有するコバルト系ヒドリド酸化物薄膜の作製

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日 (ポスター発表)

191.中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

$\text{TaSnO}_2$  透明導電膜における低基板温度でのシード層の有効性

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月17日 (ポスター発表)

192.岡 大地, 廣瀬 靖, 神坂英幸, 福村知昭, 長谷川哲也

エピタキシャル歪みによるペロブスカイト型酸窒化物  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  のアニオン配列制御

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月18日

193.河原佳祐, 近松 彰, 片山 司, 小野塚智也, 福村知昭, 長谷川哲也

$\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  薄膜へのポリフッ化ビニリデンによるトポタクティクフッ素ドーブ

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月18日

194.小野塚智也, 近松 彰, 片山 司, 福村知昭, 長谷川哲也

水素ドーブに伴う  $\text{NdNiO}_3$  薄膜の構造変化

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月18日

195. 山崎崇範, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 原山 勲, 関場大一郎, 長谷川哲也

移動度  $200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える非晶質  $\text{ZnO}_x\text{N}_y$  薄膜の合成

第75回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014年9月18日

- 196.小川大輔,赤塚公章,福村知昭,長田 実,佐々木高義,長谷川哲也  
第一原理計算による水素ドーピング  $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_{2-0.52}$  ナノシートの絶縁・誘電特製  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年 9 月 19 日 (ポスター発表)
- 197.倉内裕史,神坂英幸,片山 司,近松 彰,長谷川哲也  
第一原理計算による水素ドーピング  $\text{SrFeO}_2$  の金属導性の起源の解明  
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 2014 年  
9 月 21 日 (ポスター発表)
- 198.岡真悠子, 神坂英幸, 福村知昭, 長谷川哲也  
エピタキシャル歪み下における  $\text{ZrO}_2$  系薄膜の構造変化とイオン伝導性に関する第一原理計算  
第 8 回分子科学討論会 2014 東広島, 広島, 2014 年 9 月 24 日
- 199.D.Oka, Y.Hirose, H. Kamisaka, T. Fukumura and T.Hasegawa  
Control of Anion Arrangement in  $d^0$  Perovskite Oxynitrides with Epitaxial Strain  
2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston(USA), Dec 1(2014)
- 200.Y. Hirose  
Transition Metal Oxynitrides for Electronic Applications  
第一回 E-MRS/MRS-J ジョイントシンポジウム」  
Yokohama (Kanagawa), Dec. 10 (2014) (Invited)
- 201.T.Yamazaki,Y.Hirose,S.Nakao,I.Harayama,D.Sekiba,and T.Hasegawa  
Fabrication of high mobility amorphous  $\text{ZnO}_x\text{N}_y$  thin films  
第一回 E-MRS/MRS-J ジョイントシンポジウム」  
Yokohama (Kanagawa), Dec. 11 (2014) (ポスター発表)
- 202.A.Suzuki,Y.Hirose,D.Oka,S.Nakao,T.Fukumura,and  
T.Hasegawa  
Tunable optical properties in solid-solution of anatase( $\text{TiO}_2$ ) $_x$ ( $\text{TaO}_n$ ) $_{1-x}$   
第一回 E-MRS/MRS-J ジョイントシンポジウム」 Yokohama (Kanagawa), Dec. 11 (2014) (ポスター発表)
- 203.中尾祥一郎  
新機能を持つ透明電極  
nano tech 2015 第 14 回国際ナノテクノロジー  
総合展・技術会議, 東京, 2015 年 1 月 29 日

204.中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

2 段階アニールによる Nb:TiO<sub>2</sub> 透明導電膜作製プロセスウィンドウの拡大

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 11 日

205.片山 司, 近松 彰, 福村知昭, 長谷川哲也

トポタクティク酸化・還元法による A サイト秩序型ペロブスカイト YBaCo<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(x = 4.5–6)エピタキシャル  
薄膜の作製

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 11 日

206.山田佳補, 近松 彰, 重松 圭, 福村知昭, 長谷川哲也

SrRu<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の作製及び物性評価

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 11 日

207.長谷川哲也

TiO<sub>2</sub> 系透明導電体の新進展

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川,

2015 年 3 月 12 日(招待講演)

208.佐野信仁, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

LaVO<sub>x</sub>Ny エピタキシャル薄膜の電気輸送特性及び光学  
特性

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 13 日

209.Thantip S .Krasienapibal,T.Fukumura,and T.Hasegawa

The dependence on carrier density, Co content, and thickness of magnetic domain structure in anatase (Ti,Co)O<sub>2</sub>  
thin films

第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015 年 3 月 14 日

210. A. Suzuki, Y. Hirose, S. Nakao, T. Fukumura and T. Hasegawa

Novel approach for controlling optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>: Solid-solution with anatase TaON

European Mater. Res. Soc. Spring Meeting, France, May.11 (2015)

211. Y. Hirose, Y. Chang, N. Kashiwa, and T. Hasegawa

Optical properties of (ZnO)<sub>1-x</sub>(GaN)<sub>x</sub> thin films in the full compositional range synthesized by low temperature  
epitaxial growth

EMN Qingdao Meeting, China, Jun. 15, (2015) (Invited)

212. S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa

SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Transparent Conductive Thin Films for Solar Cell Application

EMN Qingdao Meeting, China, Jun. 15, (2015) (Invited)

213. 河原佳祐, 近松 彰, 片山 司, 小野塚智也, 長谷川哲也,

トポタクティク合成法によるカチオン規則配列した蛍石構造 Ba<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>F<sub>2.5</sub> 薄膜の作製

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋, 愛知

214. 寒竹亮太, 近松 彰, 長谷川哲也

Bi と Sn を含む有機無機ペロブスカイト化合物の光学特性

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

215. 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

大気アニールによるスパッタ Nb:TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の作製

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

216. 橋本直明, 神坂英幸, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

ペロブスカイト酸窒化物 ATaO<sub>2</sub>N (A = Ba, Sr, Ca) の誘電特性に関する 第一原理計算による理論的考察

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

217. 鈴木 温, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 長谷川哲也

TiO<sub>2</sub> 多結晶シード層導入によるアナターゼ型 TaON 薄膜のガラス基板上成長

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

218. 山田佳補, 近松 彰, 重松 圭, 蓑原誠人, 組頭広志, 長谷川哲也,

秩序相 SrRu<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の作製および電子状態評価

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知

219. 倉内裕史, 神坂英幸, 片山 司, 近松 彰, 長谷川哲也

水素ドーピング SrFeO<sub>2</sub> における, ドープサイトと金属伝導性の関係についての第一原理計算

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知

220. 小野塚智也, 近松 彰, 片山 司, 福村知昭, 長谷川哲也

低温トポタクティク合成で作製した NdNi(O,F)<sub>3</sub> 薄膜の構造と物性

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

221. 重松 圭, 中尾祥一郎, 近松 彰, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

$\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}/\text{KTaO}_3$  (100)における金属的電気伝導

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

222. 小川大輔, 中尾祥一郎, 森河和雄, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

透過電子顕微鏡による Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  透明導電膜の膜内構造観察

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 14 日, 名古屋, 愛知 (ポスター発表)

223. 山口裕生, 中尾祥一郎, 井野龍一郎, 河村益徳, 長谷川哲也, 山田直臣

アナターゼ型  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  の電気伝導の方位依存性

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 16 日, 名古屋, 愛知

224. 遠藤剛志, 小野理恵子, 奥谷昌之, 岩城 諒, 竹村秀一郎, 中尾祥一郎, 岡崎壮平, 坂井延寿, 山田直臣,  
一杉太郎, 長谷川哲也

TNO 透明導電膜の導入による色素増感太陽電池の作用電極界面の最適化

第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 16 日, 名古屋, 愛知

225. T. Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic reactions of strontium cobalt oxide thin films with metal hydride

EMRS 2015 Fall Meeting, Poland, Sep.16 (2015)

226. 廣瀬 靖, 楊 長, 柏 尚輝, 長谷川哲也,

GaN-ZnO 混晶エピタキシャル薄膜の低温合成と光学特性評価

セラミックス協会秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 17 日, 富山

227. 長谷川哲也

複合アニオン化合物エピタキシャル薄膜の合成と物性開拓

セラミックス協会秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 18 日, 富山

228. T. Katayama, A. Chikamatsu, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Topotactic Reductive Synthesis of A-site Cation-Ordered Perovskite  $\text{YBaCo}_2\text{O}_x$  ( $x=4.5-5.5$ ) Epitaxial Thin Films

ssdm2015, SAPPORO, Hokkaido, Sep.28, (2015)

229. S, Nakao, Y, Hirose, and T, Hasegawa

Widened Process Window in Sputter Deposition of Nb-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Transparent Conductive Thin Films by Two-Step Annealing method

TOEO9 (Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics), TSUKUBA, Ibaragi, Oct.19

(2015) (ポスター発表)

230. A. Suzuki, Y. Hirose, S. Nakao, and T. Hasegawa

Growth of anatase TaON thin film on glass substrate using anatase TiO<sub>2</sub> polycrystalline seed layer

TOEO9 (Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics), TSUKUBA, Ibaragi, Oct.20

(2015) (ポスター発表)

231. Y. Hirose, T. Yamazaki, A. Suzuki, D. Oka, S. Nakao, and T. Hasegawa

Electrical Properties of Oxynitride Semiconductor Thin Films Fabricated by Using Pulsed Laser Deposition

TOEO9 (Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics) TSUKUBA, Ibaragi, Oct.21

(2015)(Invited)

232. D. Ogawa, Y. Kim, K. Akatsuka, M. Osada, T. Fukumura, T. Hasegawa, and T. Sasaki

Dielectric properties of molecularly-thin titania nanosheets

PACIFICHEM 2015, Hawaii, U.S.A., Dec.17(2015)(ポスター発表)

233. Y. Hirose, J. Takahashi, D. Oka, S. Nakao, C. Yang, T. Fukumura, and T. Hasegawa

Structural, electrical, and magnetic phase transitions in AX-type mixed valence cobalt oxynitrides epitaxial thin films

PACIFICHEM 2015, Hawaii, U.S.A., Dec.18(2015)

234. S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa

Widened process window in fabrication of Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> transparent conductive thin films by two-step annealing

PACIFICHEM 2015, Hawaii, U.S.A., Dec.19(2015)(ポスター発表)

235. T. Endo, M. Okuya, R. Iwaki, S. Takemura, S. Nakao, S. Okazaki, E. Sakai, N. Yamada, T. Hitosugi, and T. Hasegawa

Reduction of TiO<sub>2</sub> / TCO interface resistance for dye-sensitized solar cell with TNO transparent conductive film

PACIFICHEM 2015, Hawaii, U.S.A., Dec.19(2015)(ポスター発表)

236. 岡 大地, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 福村知昭, 長谷川哲也

ペロブスカイト型 SrNbO<sub>2</sub>N エピタキシャル薄膜の巨大正磁気抵抗

第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日, 東京

237. 小野塚智也, 近松 彰, 廣瀬 靖, 長谷川哲也  
ドメイン構造と酸素量の変調による  $\text{LaCuO}_x$  薄膜の輸送特性制御  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日, 東京
238. 遠藤剛志, 小野理恵子, 岩城 諒, 竹村秀一郎, 奥谷昌之, 中尾祥一郎, 岡崎壮平, 坂井延寿, 山田直臣,  
一杉太郎, 長谷川哲也  
耐熱性 TNO 透明導電膜の導入による色素増感太陽電池の高効率化  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 20 日, 東京
239. 鈴木 温, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 中川貴文, 岡田洋史, 松尾 豊, 長谷川哲也  
ソフト化学的 Li 挿入によるアナターゼ型  $\text{TaON}$  へのキャリアドープ  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 21 日, 東京
240. 沓澤 大, 岡 大地, 福村知昭, 長谷川哲也  
ルチル型二酸化ルテニウム薄膜における電気輸送特性の膜厚依存性  
第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 22 日, 東京 (ポスター発表)
241. 中尾祥一郎, 廣瀬 靖, 長谷川哲也  
新機能を持った透明導電膜の開発: 酸化スズと酸化チタン  
日本表面科学会第 1 回関東支部講演大会, 東京, 2016 年 4 月 9 日 (ポスター発表)
242. 福本通孝, 中尾祥一郎, 重松 圭, 廣瀬 靖, 長谷川 哲也  
高移動度  $\text{SnO}_2$  エピタキシャル薄膜の合成  
日本表面科学会第 1 回関東支部講演大会, 東京, 2016 年 4 月 9 日 (ポスター発表)
243. S.Nakao, Y.Hirose and T.Hasegawa  
Fabrication of Nb-doped anatase,  $\text{TiO}_2$  transparent conductive thin films by two-step annealing with widened process window  
E-MRS 2016 Spring Meeting, Furance, May.3(2016)
244. Y.Hirose, S.Nakao and T.Hasegawa  
Towards Indium-free oxide semiconductors:  $\text{TiO}_2$ -based transparent conductors and mixed anion amorphous semiconductors  
E-MRS 2016 Spring Meeting, Furance, May.3(2016) (invited)
245. M.Oka, H.Kamisaka, T.Fukumura and T.Hasegawa



DFT-based ab initio MD Simulation of the Ionic Conduction in Doped ZrO<sub>2</sub> Systems under Epitaxial Strain  
EMN Fuel Cell Meeting 2016, Korea, May.24(2016) (Invited)

246. S.Nakao, H.Kamisaki, Y.Hirose and T.Hasegawa

Electrical and Optical Properties of Polycrystalline NbO<sub>2</sub> Thin Films Grown by Solid Phase Crystallization  
the 2016 Compound Semiconductoe Week, Toyama, Jun.27(2016) (ポスター発表)

247. D.Ogawa, S.Nakao, K.Morita, Y.Hirose, and T.Hasegawa

Microstructural Analysis of Nb-doped Anatase TiO<sub>2</sub> Transparent Conductive Films by Transmission Electron  
Microscopy

the 2016 Compound Semiconductoe Week, Toyama, Jun.27(2016) (ポスター発表)

248. 岡真悠子, 神坂英幸, 福村知昭, 長谷川哲也

LaOFにおけるイオン伝導機構の第一原理計算

第10回 分子科学討論会 2016, 2016年9月13日, 兵庫

249. 近松 彰, 河原 佳祐, 小野塚 智也, 蓑原 誠人, 組頭 広志, 池永英司, 長谷川 哲也

新規層状ペロブスカイト型酸フッ化物 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4-x</sub>F<sub>2x</sub> 薄膜の電子状態

第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日, 新潟

250. 柴田 峻佑, 廣瀬 靖, 重松 圭, 中尾 祥一郎, 近松 彰, 池永 英司, 長谷川 哲也

ルチル型 ReO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の合成及び特性評価

第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日, 新潟

251. 山田 佳補, 近松 彰, 重松 圭, 蓑原 誠人, 組頭 広志, 池永 英司, 長谷川 哲也

水素化カルシウムを用いた SrRu<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の還元反応

第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13日, 新潟(ポスター発表)

252. 鈴木 雄介, 近松 彰, 小野塚 智也, 長谷川 哲也

トポクティックフッ素化反応を用いた鉄酸フッ化物/ルテニウム酸化物ヘテロ構造の作製

第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月14日, 新潟

253. 丸山 敬裕, 近松 彰, 小野塚 智也, 山田 佳補, 長谷川 哲也

パルスレーザー堆積法による EuNbO<sub>3</sub> 薄膜の合成と物性評価

第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月14日, 新潟

254. 藤原 聡士,高橋 純平,廣瀬 靖,重松 圭,中尾祥一郎,長谷川 哲也  
スピネル型 Mg, Ti 酸窒化物エピタキシャル薄膜の合成と物性評価  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日,新潟
255. 柏 尚輝,楊 長,廣瀬 靖,重松 圭,中尾祥一郎, 原山 勲,関場 大一郎,長谷川 哲也  
固相エピタキシー法によるペロブスカイト酸窒化物  $\text{LaMnOxNy}$  の合成  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 14 日,新潟
256. 片山 司, 近松 彰, 廣瀬 靖, 蓑原 誠人, 組頭 広志, 原山 勲, 関場 大一郎, 長谷川 哲也  
A サイト秩序型ペロブスカイト構造  $\text{YBaCoO6}$  薄膜の合成と巨大磁気異方性, 及びスピン状態繊維の観測  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 15 日,新潟(ポスター発表)
257. 福本 通孝, 中尾 祥一郎, 重松 圭, 小川 大輔, 森河 和雄, 廣瀬 靖, 長谷川 哲也  
 $\text{Ta:SnO}_n$  エピタキシャル薄膜の輸送特性  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 15 日,新潟
258. 中尾 祥一郎,神坂 英幸,廣瀬 靖,長谷川哲也  
固相成長法で作製した  $\text{NbO}_2$  多結晶薄膜の電気・工学特性  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 15 日,新潟 (ポスター発表)
259. 重松 圭, 山崎 崇範, 中尾 祥一郎, 廣瀬 靖, 長谷川 哲也  
アモルファス半導体  $\text{ZnON}$  薄膜へのカオチン添加効果  
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 16 日,新潟
260. M.Oka, H.Kamisaka, T.Fukumura,and T.Hasegawa  
DFT-based Computational Approach to Ionic Conduction in Transition MetalOxide : Effect of strain, defects, and dopants in  $\text{ZrO}_2$   
E-MRS 2016 Fall Meeting,Poland,Sep.19,(2016) (ポスター発表)
261. M.Oka, H.Kamisaka, T.Fukumura,and T.Hasegawa  
DFT-based ab initio MD simulation of the ionic conduction in N/F-doped  $\text{ZrO}_2$  under epitaxial strain  
2016 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tsukuba,Ibaragi,Sep.28 (2016)

【特許】

(国内)

1.  $\text{LiMnO}_2$  の安定構造、安定結晶の製造方法、  
 $\text{LiMnO}_2$  の結晶安定化方法、電池及び電子機器

出願日：平成 21 年 2 月 13 日 特願 2009-31555

発明者：鶴浜哲一，一杉太郎，長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

2. 薄膜形成方法及びデバイスの製造方法

出願日：平成 21 年 3 月 26 日 特願 2009-77214

発明者：廣瀬 靖，長谷川哲也 開特 2010-228956

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

3. 導電体基板、導電体基板の製造方法、デバイス及び  
電子機器

出願日：平成 21 年 3 月 26 日 特願 2009-77252

発明者：中尾祥一郎，山田直臣，一杉太郎，長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

4. 導電体基板、導電体基板の製造方法、デバイス及び  
電子機器

出願日：平成 21 年 9 月 7 日 特願 2009-205911

発明者：山田直臣，平 健治，廣瀬 靖，長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，(独)物質・  
材料研究機構

5. 透明導電体の製造方法、透明導電体、デバイス及び電子機器

出願日：平成 21 年 9 月 7 日 特願 2009-205913

発明者：長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，国立大学法人  
東京大学

6. 導電体基板、導電体基板の製造方法、デバイス、  
電子機器及び太陽電池パネル

出願日：平成 23 年 3 月 8 日 特願 2011-50268

発明者：中尾祥一郎，山田直臣，廣瀬 靖，長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

7. 導電体基板の製造方法、導電体基板、発行素子、電子機器、光電変換素子及び太陽電池パネル

出願日：平成 25 年 2 月 26 日 特願 2013-36448

発明者：中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

8. ニオブドープ酸化チタンを用いた有機薄膜太陽電池

出願日：平成 27 年 2 月 24 日 特願 2015-34346

発明者：中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー, 国立大学法人

東京大学

9. 導電体膜の製造方法

出願日：平成 27 年 2 月 24 日 特願 2015-33872

発明者：中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー

10. ルチル型ニオブ酸窒化物

出願日：平成 27 年 7 月 23 日 特願 2015-145703

発明者：長谷川哲也, 廣瀬 靖

出願人：神奈川県科学技術アカデミー, パナソニック

株式会社

11. アナターゼ型酸窒化物

出願日：平成 27 年 7 月 23 日 特願 2015-145702

発明者：長谷川哲也, 廣瀬 靖

出願人：神奈川県科学技術アカデミー, パナソニック

株式会社

(国外)

1. 導電体およびその製造方法

出願日：平成 21 年 3 月 5 日 PCT/JP2009/054160 (国際)

発明者：中尾祥一郎, 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，旭硝子株式会社

2. TiO<sub>2</sub> からなる導電性透明層の製造方法及び当該導電性透明層の製造方法を利用した半導体発光素子の製造方法

出願日：平成 21 年 8 月 31 日 US12/585015 (米国)

発明者：一杉太郎, 笠井淳平, 長谷川哲也

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，豊田合成株式会社

3. ルチル型ニオブ酸窒化物及びその製造方法、並びに半導体構造体

出願日：平成 28 年 7 月 21 日 PCT/JP2016/003412

(国際)

発明者：長谷川哲也, 廣瀬 靖

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，パナソニック株式会社

4. アナターゼ型ニオブ酸窒化物及びその製造方法、並びに半導体構造体

出願日：平成 28 年 7 月 21 日 PCT/JP2016/003411

(国際)

発明者：長谷川哲也, 廣瀬 靖

出願人：神奈川県科学技術アカデミー，パナソニック株式会社

他 出願予定 1 件

#### 【共同研究】

[委託事業・科学研究費補助金・民間助成金等]

1. 文部科学省

研究課題：ITO 代替としての二酸化チタン系透明電極材料の開発 (元素戦略事業)

研究期間：平成 19 年 7 月 17 日～平成 24 年 3 月 31 日

委託費 : 10,951 万円

## 2.独立行政法人科学技術振興機構

研究課題：赤外まで透明な酸化スズ系透明導電体の開発

研究期間：平成 22 年 1 月 4 日から平成 22 年 12 月 28 日

委託費：650 万円

## 3.独立行政法人科学技術振興機構

戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）

研究課題：軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

研究期間：平成 23 年 10 月 1 日から平成 29 年 3 月 31 日

委託費：1,156 万円

## 4.科学研究費補助金

若手研究 B

課題名：「新規な酸化物清浄表面作製法 in-situ 固相成長法と STM への適用」

研究期間：平成 21 年度から平成 22 年度

研究代表者：中尾 祥一郎

研究費：455 万円

## 5. 独立行政法人科学技術振興機構

A-step 探索タイプ 1

課題名：「スパッタ法を用いた赤外まで透明な酸化スズ透明導電膜の開発」

研究代表者：中尾 祥一郎

契約期間：平成 23 年 12 月～平成 24 年 7 月

研究費：132 万円

## 6.科学研究費補助金

若手研究 B

課題名：「シード層による酸化スズ系透明導電膜の高機能化」

研究代表者：中尾 祥一郎

契約期間：平成 24 年 12 月～平成 26 年 3 月

研究費：350 万円

## 7.科学研究費補助金

基盤研究 C

課題名：「赤外光に対応した次世代太陽電池用透明電極の開発」

研究代表者：中尾 祥一郎

契約期間：平成 27 年 4 月～平成 30 年 3 月

研究費： 290 万円

#### 8.研究活動スタート支援

課題名：「トボタクティックフッ素化反応を基軸とした透明導電体材料の探索」

研究代表者：重松 圭

契約期間：平成 27 年 9 月～平成 28 年 3 月

研究費： 286 万円

#### 9.村田学術振興財団

課題名：「シード層を用いたエッチング可能な低抵抗酸化スズ系透明導電膜作製プロセスの開発」

研究代表者：中尾 祥一郎

契約期間：平成 24 年 7 月～平成 25 年 7 月

研究費： 130 万円

#### 10.村田学術振興財団

海外派遣援助：岡崎壮平

派遣学会：ガラス基板上における高電気伝導性ニオブ添加二酸化チタン薄膜の作製 (TCM 2012 4th International Symposium on Transparent Conductive Materials)

派遣費：30 万円

[秘密保持・共同研究等]

8 件

#### 【受賞】

##### 1.TOEO-6 Best Poster Award

Fabrication of highly conductive Ta-doped

SnO<sub>2</sub> polycrystalline films on glass substrates using seed layer by pulsed laser deposition (15p-P059) Shoichiro

Nakao, T.Hitosugi, N.Yamada, Y.Hirose, T.Shimada, and T.Hasegawa

6th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, April. 2009, Tokyo

##### 2.SPOTLIGHTS - Editor's Choice from APEX and JJAP

Shoichiro Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa

High Mobility Exceeding  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Polycrystalline Ta-Doped  $\text{SnO}_2$  Thin Films on Glass Using Anatase  $\text{TiO}_2$  Seed Layers

Appl. Phys. Express, 3, 031102/1-031102/3 (2010 JUN)

3.2010 年秋季 第 71 回 学会学術講演会, 応用物理学会講演奨励賞

無機ナノシート上に成長した  $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  結晶粒の微視的評価 (16p-ZJ-17)

平 健治, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 小暮敏博, 柴田竜雄, 佐々木高義, 長谷川哲也, 2010 年 9 月 (長崎大学文教キャンパス)

4. TOEO-7 Best Poster Award (Gold Award)

Crystallographic Orientational Control of Nb-

doped Anatase  $\text{TiO}_2$  Thin Films on Glass Substrates with Inorganic Nanosheets (14p -P008)

Kenji Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, and T. Hasegawa

7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics, Mar. 2011, Tokyo

5. Yamada Conference LXVI Best Poster Award

Local surface plasmon resonance of Ag/Co nanorod structures embedded in  $\text{TiO}_2$  films

Anri Watanabe, K. Ikemiya, A. Chikamatsu, Y. Hirose,

T. Hasegawa

Yamada Conference LXVI- International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Jun. 2012, Tokyo

6. TOEO-8 Best Poster Award (Gold)

A novel high mobility oxynitride semiconductor: anatase TaON epitaxial thin film

Atsushi Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, H. Matsuzaki, K. Fukutani, S. Ishii, K. Sasa, D. Sekiba, T. Fukumura, T. Hasegawa,

8th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, May 2013, Tokyo

7. E-MRS 2014 SPRING MEETING Best Poster Award, Topotactic Fluorination of  $\text{SrFeO}_{2.5}$  and  $\text{SrCoO}_{2.5}$  Thin Films by Using Polyvinylidene Fluoride

Tsukasa Katayama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa

E-MRS 2014 SPRING MEETING, Jun. 2014, Lille

8. SPOTLIGHTS - Editor's Choice from JJAP

Thantip S. Krasienapibal, T. Fukumura, Y. Hirose and T. Hasegawa



High Mobility Exceeding  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in Polycrystalline Ta-Doped  $\text{SnO}_2$  Thin Films on Glass Using Anatase  $\text{TiO}_2$  Seed Layers

Jpn. J. Appl. Phys. 53 090305 (2014 OCT)

9. Award for Encouragement of Research

Tunable optical properties in solid-solution of anatase  $(\text{TiO}_2)_x(\text{TaON})_{1-x}$

Atsushi Suzuki, Y. Hirose, D. Oka, S. Nakao, T. Fukumura, T. Hasegawa

1st E-MRS/MRS-J joint symposium, Dec. 2014, Yokohama, Japan

10. Japanese Journal of Applied Physics, Spotlights Improved room temperature electron mobility in self-buffered anatase  $\text{TiO}_2$  epitaxial thin film grown at low temperature

T. S. Krasienapibal, T. Fukumura, Y. Hirose, T. Hasegawa

Jpn. J. App. Phys., 53, 090305 (2014).

11. SPOTLIGHTS - Editor's Choice from APEX

Tsukasa Katayama, A. Chikamatsu, H. Kamisaka, H. Kumigashira, T. Hasegawa

Experimental and theoretical investigation of electronic structure of  $\text{SrFeO}_{3-x}\text{F}_x$  epitaxial thin films prepared via topotactic reaction

Appl. Phys. Express 9, 025801 (2016JAN)

12. 応用物理学会講演奨励賞

ソフト化学的 Li 挿入によるアナターゼ型 TaON へのキャリアドーブ

鈴木 温, 廣瀬 靖, 中尾祥一郎, 中川貴文, 岡田洋史,

松尾 豊, 長谷川哲也

第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月(東京工業大学大岡山キャンパス)

13. 学生講演奨励賞

高移動度  $\text{SnO}_2$  エピタキシャル薄膜の合成

福本通孝, 中尾祥一郎, 重松 圭, 廣瀬 靖, 長谷川哲也

日本表面科学会第 1 回関東支部講演大会, 2016 年 4

月 (東京大学本郷キャンパス)



# 研究報告

# Nb:TiO<sub>2</sub> スパッタ非晶質薄膜の結晶化過程

ホアン・ゴク・ラン・フン、中尾 祥一郎

## 1. はじめに

透明導電体はフラットパネルディスプレイやタッチパネル、太陽電池等に使用され、近年需要が高まっている。しかしながら実用に使われている透明導電体の Sn ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)は主材料である In が希少金属であり、In 資源の枯渇とそれに伴う価格の高騰という大きな問題に直面している。その為、現在 In を用いない透明導電体の研究が盛んに行なわれている。

我々のグループが発見した Nb ドープ TiO<sub>2</sub> (Nb:TiO<sub>2</sub>,TNO)は、主原料である Ti がクラーク数(地殻に含まれる元素の割合)が 0.46(第 10 位)と地球上に豊富に存在し、資源の枯渇の問題が存在しない。また TiO<sub>2</sub>は光触媒として長い研究の歴史があり、人体に無害で環境負荷の少ない優れた材料である事が分かっている。また TNO は、高い屈折率、還元雰囲気への強い耐性等、ITO 等の従来の材料に無い特徴を持つ。これまで我々は非加熱のガラス基板上にパルスレーザー堆積(PLD)法で非晶質 TNO を作製し、還元雰囲気中でポストアニールを行う事で導電性の良い多結晶 TNO を得る事が出来る事を報告し、また同様の手法を実用的な成膜法であるスパッタ法に適用出来る事を明らかにした。この手法(固相成長法)は加熱されたガラス基板上に直接多結晶 TNO 薄膜を作製する方法より 2 倍程度高い導電性が得られるため非常に重要な方法である。しかしながら非晶質からの結晶化、例えば核生成や結晶核からの粒成長の成長モードやその速度などはこれまで殆ど研究されていなかった。数少ない研究例としてはゾルゲル法によって作製された TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶化速度パラメータの報告がある。TNO 薄膜は物理気相法(PVD)であるスパッタ法や PLD 法では固相成長法で高い導電性の多結晶が得られる一方、ゾルゲル法の TNO では固相成長法でも導電性は非常に悪い。その為、PVD 薄膜の非晶質からの結晶化の機構に関する研究が大いに待たれていた。

本研究において、非晶質からの結晶化を調べるには非常に強力な方法である in-situ 高温 XRD 測定を用いて、スパッタ非晶質 TNO の等温アニールにおける結晶化過程を調べた。この方法は TiNi 合金や Ni 珪化物、二酸化チタン、ITO などの酸化物の結晶化過程を調べる為にこれまで広く使われていた方法である。結晶化過程の解析には結晶核の生成とその後の結晶成長およびその競合を考慮した Johnson-Mehl-Avrami (JMA)の式を用いた。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

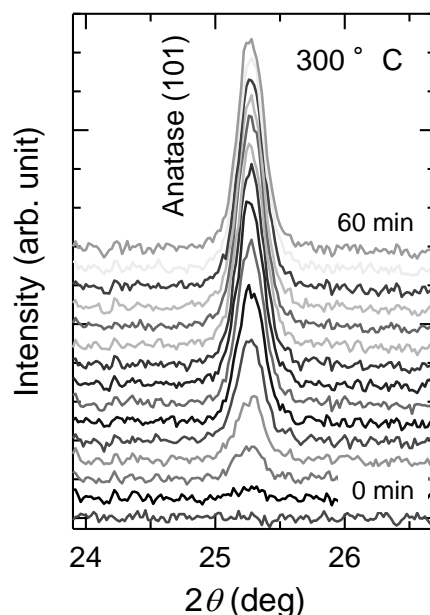


図 1. in-situ 高温測定による XRD パターンの変化

RF マグネトロンスパッタ装置(キャノンアネルバ E200S)を用いて非加熱の熱酸化シリコン基板上に非晶質 TNO 薄膜を作製した。ターゲットには Ar 雰囲気中でホットプレスにて作製した 2 インチ Ti<sub>0.973</sub>Nb<sub>0.37</sub>O<sub>x</sub> 焼結体(フルウチ化学)を用いた。ターゲットに投入した電力は 120W である。Ar と O<sub>2</sub> をプロセスガスとして用い全ガス流量は 20SCCM とした。酸素流量比は 0,1,5% とした。膜厚は 300 nm である。XRD 測定によって as-depo の薄膜は非晶質である事を確認している。

in-situ 高温 XRD 測定は高温ステージ(Anton Paar, DHS1100)を装着した XRD(Bruker, D8 DISCOVER with GADDS)で行った。測定中の雰囲気は、1x10<sup>-1</sup> Pa 程度の真空である。本研究では測定温度が非常に重要であり、十分に有意な解析結果を得るためには適当な温度で測定する必要がある。すなわち、高温では結晶化進行が早すぎて、十分な解析が行えず、低温では現実的な測定時間で測定が完了しない。本研究では典型的には 1 時間程度で結晶化が完了する温度を選択し、具体的には酸素 0% に対しては 335 度、1% に対しては 300 度、5% に対しては 285 度で測定を行った。結晶粒の粒構造は偏光顕微鏡(POM)を用いて

評価した。比較の為に非等温アニールによる TNO 多結晶薄膜を水素雰囲気中で 100 度/分の昇温で 600 度まで加熱する事で作製した。

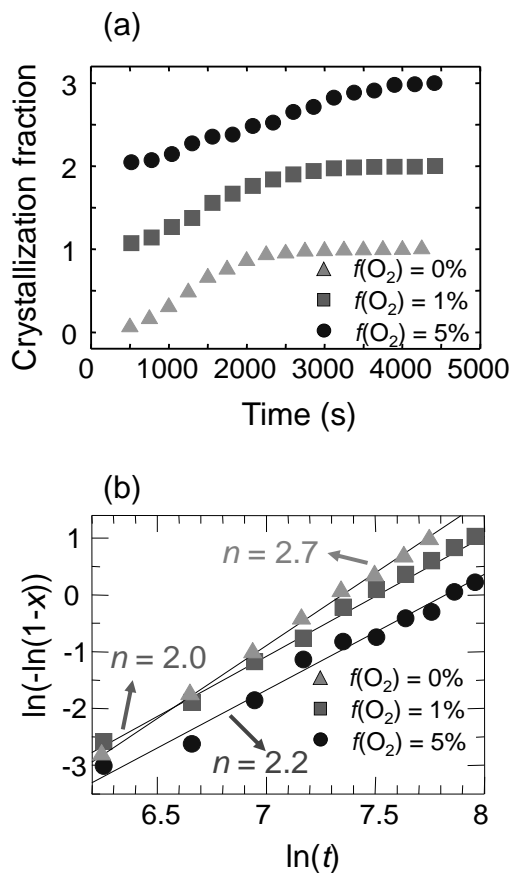


図 2. (a) 結晶化率の時間依存性と (b) 得られた Avrami 指数

## 2.2 結果と考察

図 1 に酸素流量比 1% の TNO 薄膜における測定温度 300 度でのアナターゼ(101)回折ピークの変化を示した。測定開始直後はピークの無いアモルファス状態が、徐々にアナターゼ構造に変化し、回折強度が大きくなる様子が分かる。結晶化過程の解析に必要な結晶化率をあるアニール時間  $t$  における回折強度の積分値  $I(t)$  を用いて  $x(t) = I(t)/I(\infty)$  と定義した。得られた結晶化率  $x(t)$  の時間  $t$  に対するプロットを図 2(a) に示した。本データを JMA の式に基づいて解析を行った。

JMA の式

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

$k$ : 時定数,  $n$ : Avrami 指数

であり、 $k$  は核生成および粒成長の両方の寄与からなる。 $n$  は結晶成長の次元性と結晶成長に対する核生成割合の比率を表す。ここで Avrami 指数  $n$  は図 2(b) に示した通り、 $\ln(-\ln(1-x))$  対  $\ln(t)$  のプロットによって、その傾きを求めることで決定出来る。得られた Avrami 指数は酸素 0% に対しては 2.7、1% に対しては 2.0、5% に対しては 2.2 となった。なおこの値は、スパッタ法による無置換  $\text{TiO}_2$  薄膜における文献値(2.0-2.4)と良い一致を示している。結晶成

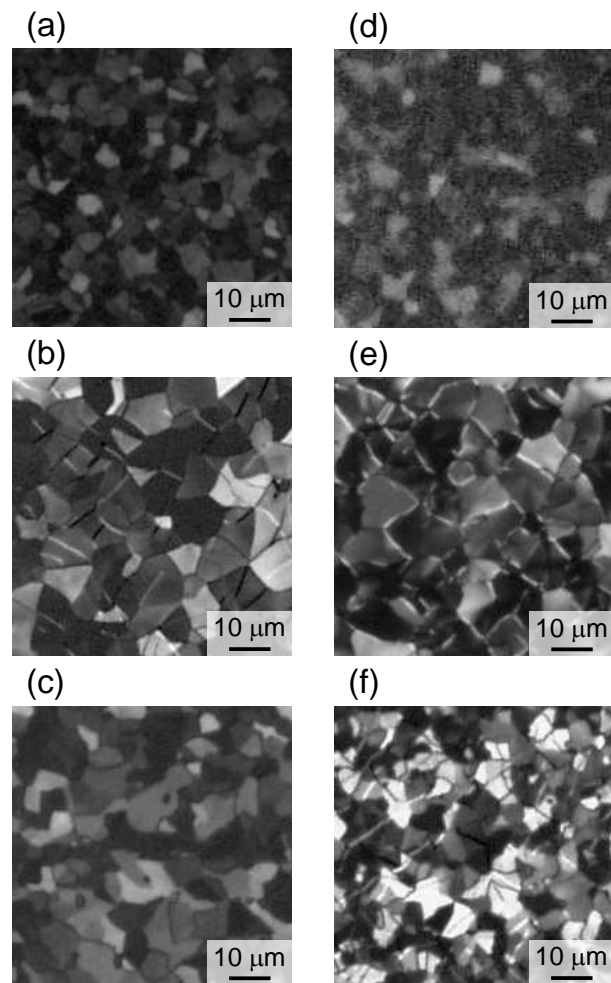


図 3. (a) 等温アニールと (b) 非等温アニールの TNO の POM 像

長が 3 次元成長の場合は Avrami 指数は 3-4、二次元成長の場合は Avrami 指数は 2-3 である事が知られており、本研究においては TNO の結晶成長は 2 次元であると結論できる。また 2 次元成長においては Avrami 指数は結晶核生成が結晶成長の最中も常に起こる成長 (continuous nucleation, 連続核生成成長) の場合は 3、結晶核生成は初期のみであり、結晶成長中は核生成が起こらない場合 (site saturation, 核サイト飽和成長) は 2 であることが知られている。その為、酸素流量比 1 および 5% の場合はほぼ核サイト飽和成長であり、核生成はごく初期に殆ど終了し、そこから二次元的な結晶成長が起こっている事が分かる。酸素流量比 0% の場合は、連続核成長であり、結晶成長中も残った非晶質の母体中では核生成が続いている事が分かる。以上の結果とは対照的にゾルゲル法の  $\text{TiO}_2$  においては 2 以下の Avrami 指数が報告されており、物質拡散が支配的な結晶成長である事が指摘されている。この成長モードの違いがスパッタ TNO とゾルゲル TNO の特性の違いを生んでいる可能性がある。

高温 XRD 測定で示唆された二次元成長は、図 3(a)-(c) の POM 像から直接的に明らかになった。即ち、全ての試

料で数 $\mu\text{m}$ 以上の結晶粒が観測されているが、これは膜厚(300nm)より十分に大きく、これは二次元的な結晶粒と言えるからである。

最後に、等アニールと非等温アニールの比較を行いたい。図3(d)-(f)は非等温アニールのTNO薄膜のPOM像である。全ての試料において等温アニールの試料と同様に数 $\mu\text{m}$ 以上の結晶粒が観測されており、結晶成長は二次元的である。特筆すべき点は酸素流量比は1%の試料の粒構造が等温アニールの場合と酷似している点である。これは等温アニール(in-situ高温XRD測定)で、核サイト飽和成長である事をよく裏付けている。即ちアニール温度が何度であろうと、核サイト数は一定であるからである。一般的に核サイト飽和成長は均一な粒構造をもたらすので導電性の観点からは有利である。その為、核サイト飽和成長になるように酸素流量比を制御することは低抵抗TNOを作製する上で重要であると考えられる。

### 3. まとめと今後の展開

以上、まとめると in-situ 高温 XRD 測定を用いて TNO 薄膜の等温アニールによる固相成長の結晶化過程を調べた。得られた Avrami 指数は 2.0-2.7 であり結晶成長が 2 次元的である事が示唆された。これは POM 観察による結晶粒構造によって裏付けられた。今後の展開としては成長モードの違いをもたらす非晶質状態の違いを正しく理解する事が低抵抗 TNO 薄膜作製に繋がると考えられる。

#### 【参考文献】

1. G. Exarhos and M. Aloi: *Thin Solid Films* **193-194** (1990) 42.
2. L. Zhao, X. Zhao, J. Liu, A. Zhang, D. Wang, and B. Wei: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53** (2010) 475.
3. M. Avrami: *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177. and references there in

# H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合液による非晶質 TiO<sub>2</sub> 薄膜の湿式エッチング

岡崎 壮平

## 1. はじめに

透明導電膜はフラットパネルディスプレイや太陽電池等において非常に重要な役割を占める。透明導電膜においてはエッチング特性は導電性や透明性と並んで重要な特性である。なぜなら、フラットパネルディスプレイにおいては微細な電極パターンがウェット(化学)エッチングによって作製されているからである。もっとも広く使われている透明導電膜である Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO)は透明性、導電性が優れているだけでなく、適度なエッチング特性を示す事から、フラットパネルディスプレイ用の透明導電膜として揺るぎない地位を築いてきた。しかしながら近年、ITO の幾つかの欠点、例えば価格の上昇や、供給の不安定性、また発癌性といった人体への影響、などから ITO 代替の透明導電膜の研究が盛んに行われるようになった。しかしながら、典型的な ITO 代替の透明導電膜には次の通り、エッチング特性に大きな欠点があった。すなわち、酸化亜鉛系透明導電膜は弱酸や弱アルカリに対しても非常に高いエッチングレートを示す事から ITO と遜色の無いレベルの制御性良いエッチングを行う為には非常に注意深くエッチャントを調整する必要がある。その一方、酸化スズ系透明導電膜は通常の酸やアルカリではエッチングが不可能であり、その代わりとしてレーザー加工などが検討されてきた。

アナターゼ型 Nb 置換 TiO<sub>2</sub>(TNO)は我々のグループが発見した ITO 代替材料である。良好な抵抗率と可視光透過性を示しつつ、ITO などのこれまでの材料にない高い屈折率や、高い化学的安定性を持ち次世代透明導電膜として実用化が期待されている。しかしながらエッチング特性に関しては非常に大きな欠点があった。すなわち弗酸でしかエッチングが出来ず、そのままではガラス基板上において化学エッチングが不可能であった。

極めて最近、我々は加熱した濃硫酸によって TNO の前駆体である非晶質薄膜がエッチング可能である事[1]を見出した。すなわち非晶質の前駆体の時点で化学エッチングを行い、その後のアニールによって透明導電性の TNO を得るというプロセスを提唱した。この際、アレニウスプロットから 170 度において、230 nm/min 程度のエッチングレートが期待されたが、しかしながら現実的に使用可能な温度、例えば 95 度において実測されたエッチングレートは 1.5 nm/min であり、実用には不十分であった。実用的なエッチングレートとしては一般的に 10 nm/min が必要であると言われており、100 度以下でこの値を達成する事が強く望まれた。

我々は本研究において、リン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)を TNO のエッ

チャントとして用いる事を検討した。加熱したリン酸は InP,AlAs,Ge などの半導体材料のエッチングに実用されているからである。さらにリン酸に過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を添加する事でエッチングレートが上昇することがしばしば報告されている。本研究においては非晶質 TiO<sub>2</sub> および TNO 薄膜のエッチング特性をリン酸-過酸化水素水溶液を用いて調べた。その結果、最適条件において 80 度において 10 nm/min を超えるエッチングレートを得る事が出来た。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

エッチング試験に用いた TiO<sub>2</sub> および TNO 薄膜は以下の方法で作製された物である。すなわち 300 nm の非晶質 TiO<sub>2</sub> 薄膜は RF マグネトロンスパッタ法によって作製された市販品(協同インターナショナル)である。90 nm の非晶質 TNO は本研究室において結晶化後に高導電性を得る最適条件において作製された。すなわち 2 インチ Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2-δ</sub>ターゲットを用いて投入電力 100W の RF マグネトロンスパッタ法によって非加熱の Si 基板上に堆積させた。酸素/(Ar+酸素)流量比は 0.05%であり、全圧は 1 Pa である。全ての試料が非晶質である事は X 線回折によって確認された。

エッチング試験は以下の通り行った。85 wt%の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を用いて 10-85 wt%の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液を作製した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の濃度は 0-10 wt%の範囲で変化させた。以上の通り作製した H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液をビーカーに注入後、ウォーターもしくはオイルバスを用いて加熱した。薄膜試料を試験液に 0.5-30 分浸したのち、純水を用いて洗浄する事でエッチングを終了させた。エッチングレートはエリプソメトリーによって決定したエッチングの膜厚から算出した。

### 2.2 結果と考察

最初に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を投入しない H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液のみでの TiO<sub>2</sub> 薄膜に対するエッチング特性を示す。図 1 は溶液温度を 80 度に固定した時のエッチング特性の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 濃度依存性である。エッチングレートは中間の組成の 50 wt%において最高値 1.55 nm/min を示す。この結果は、半定量的に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の解離で説明する事が出来る。すなわち H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> への重合反応を無視すると、10 wt%以上の濃度においては次の第一段の解離が平衡の主要因となる。

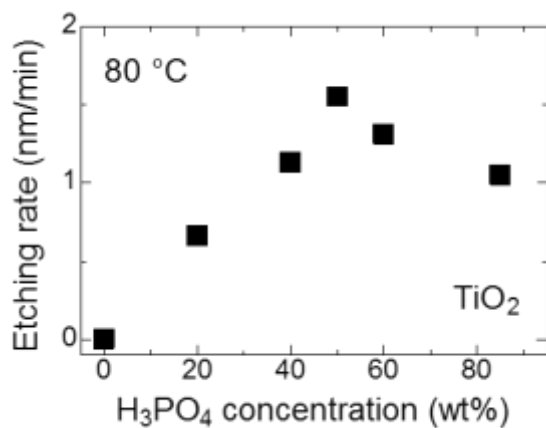


図1 エッチングレートのリン酸濃度依存性

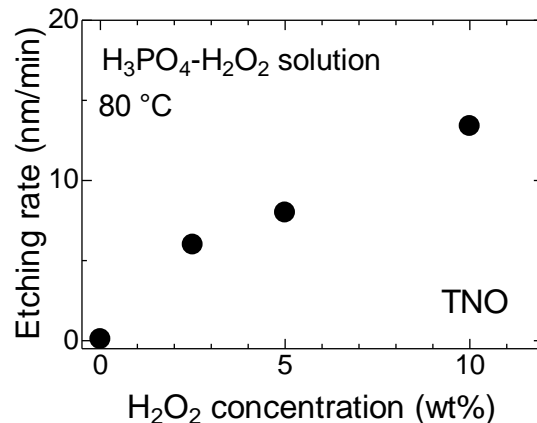


図3 エッチングレートの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度依存性

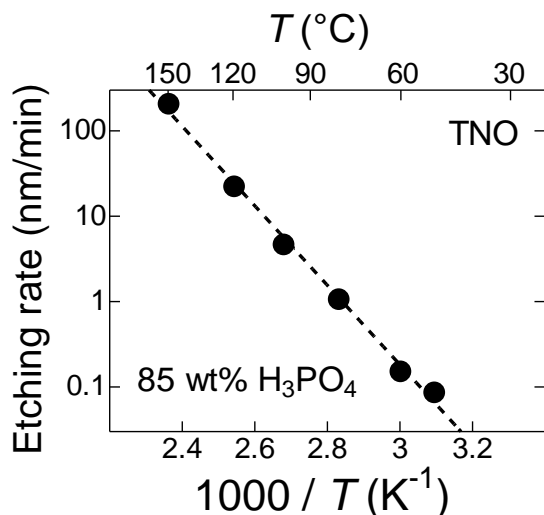
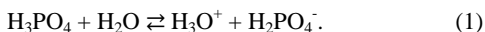


図2 エッチングレートの温度依存性



平衡定数  $K$  は次のように書ける。

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

(2)式に電荷中性条件  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  を適用すると

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2 = K[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{H}_2\text{O}]$$

$\text{H}_3\text{PO}_4$  は弱酸の為  $[\text{H}_3\text{PO}_4]$  はほぼ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の濃度  $c_w$  また  $[\text{H}_2\text{O}]$  はほぼ  $1 - c_w/100$  である。このため、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  と  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  はほぼ 50% で最高値を取る。エッチングレートが 50% で最高値を取るという実験事実は、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$  と  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  のどち

らか、もしくは両方がエッチング機構に関係する事を示唆している。

80 度においてはエッチングレートの最高値は 50 wt% の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液において得られたが、この濃度においては沸点は 100 度程度であった。そこで広い範囲での温度依存性を調べるために 85 wt% の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液を用いて、エッチングレートの温度依存性を調べた。この場合は沸点は 150 度程度であった。図 2 は TNO 薄膜に対するエッチングレートの対数を絶対温度の逆数に対してプロットした、いわゆるアレニウスプロットである。測定した温度範囲、3 桁以上のエッチングレート範囲において、非常に良い線形性が見られ、エッチング機構が熱活性型である事が示される。

$$R = R_0 \exp[-E_a/(k_B T)] \quad (4)$$

という式でフィッティングする事で、熱活性の活性化エネルギーは 129 kJ/mol となり、硫酸を用いた場合の 94 kJ/mol と良く一致した。またエッチングレートは最高温度 150 度において最高値 131 nm/min を示した。我々は同条件において  $\text{TiO}_2$  もほぼ同じエッチングレート 136 nm/min を示す事を確認している。

次に、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加効果を示す。図 3 は 80 度において、50 wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液におけるエッチングレートの  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加量依存性である。エッチングレートは  $\text{H}_2\text{O}_2$  の添加量にほぼ比例して増加し、10wt% の添加において最高値 13 nm/min が得られた。この値は  $\text{H}_2\text{O}_2$  を添加しない場合 (1.55 nm/min) より一桁大きい。また濃硫酸を用いて 95 度において得られた値 (1.4 nm/min) に比べても一桁大きい。このような  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加によるエッチングレート増加のメカニズムは化合物半導体においては  $\text{H}_2\text{O}_2$  による表面酸化と、酸化物の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  によるエッチングという二段反応で説明されている。しかしながら本研究においては、 $\text{TiO}_2$  も TNO もほぼ最高酸化状態 (4+) である事から説明出来ない。Ti 金属における  $\text{H}_2\text{O}_2$  を用いたエッチング [2] においては  $\text{Ti}^{4+}$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の可溶錯体の形成が提唱されており、本



研究においてもそのような機構を考えている。最後に 80 度の 50wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 10wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液の  $\text{SiO}_2$  膜のエッチング特性を調べたが、エッチングは観測されなかった。これは、本溶液がガラス基板に対して適用できる事を示している。

### 3 . まとめ

本研究では、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液の非晶質  $\text{TiO}_2$  および TNO 薄膜に対するエッチング特性を示した。その結果、80 度の 50wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 10wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液において実用目標値である 10 nm/min 以上を超えるエッチングレートを得る事に成功した。

### 4 . 謝辞

本研究は、(株) 東京応化工業との共同研究の賜物です。特に大橋卓矢様に深く感謝致します。

#### 【参考文献】

1. J. Ohkubo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 018002 (2011).
2. J. E. A. M. van den Meerakker *et al.*, J. Electrochem. Soc. **149**, C256 (2002).

# 非晶質前駆体中の空隙の抑制による 大粒径多結晶 Nb:TiO<sub>2</sub> スパッタ薄膜の作製

ホアン・ゴク・ラン・フン 中尾 祥一郎

## 1. はじめに

Nb:TiO<sub>2</sub>(TNO)は、希少元素を含まず、高い屈折率、還元雰囲気への強い耐性等、これまでの材料に無い特徴を持った透明導電体である。我々はTNOの実用化に取り組み、低温で堆積したアモルファス薄膜をアニールにより結晶化するポストアニール法を開発し、成膜法としてパルスレーザー堆積(PLD)法を用いることで、無アルカリガラス基板上において抵抗率  $4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  を示す薄膜を実現した[1]。しかし、成膜法としてスパッタ法を用いた薄膜の抵抗率は  $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$  後半にとどまっている[2]。PLD法によるランダム配向(0.9m<sub>0</sub>)の抵抗率は、有効質量の異方性を考慮すると、(001)配向(0.6m<sub>0</sub>)エピタキシャル薄膜の定常的に得られる  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  とほぼ合致している。その為PLD法による多結晶薄膜がランダム配向の場合の到達限界と考えられ、それに近づく努力がスパッタ薄膜の導電性向上に繋がると考えられる。この抵抗率の違いの原因の1つとして、多結晶薄膜中の微細構造が考えられる。PLD薄膜では粒径が100 $\mu\text{m}$ に達する様な結晶粒が成長するのにに対し、スパッタ薄膜では粒径が10 $\mu\text{m}$ 以下と小さく、粒内に不均一な構造を持つ[3]。

今回は、スパッタ法の作成条件と微細構造との関係について調べ、微細構造を改善する方法について検討した。スパッタ法の微細構造については、金属薄膜で確立され、ZnO等酸化物でも適用されることが確認されているThorntonモデルを用いた。このモデルに基づくと非加熱成膜(基板温度300・400K)においてはおよそ1Paを境に、低圧側ではZone T領域における緻密な薄膜に、高圧側ではZone 1領域の多孔質な薄膜を形成する事になる。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

on-axisのRFマグネトロンスパッタ装置(AOV,SPAR211)を用いて非加熱の無アルカリガラス基板もしくは熱酸化シリコン基板上に非晶質TNO薄膜を作製した。ターゲットにはAr雰囲気ホットプレスにて作製した2インチTi<sub>0.973</sub>Nb<sub>0.37</sub>O<sub>x</sub>焼結体(フルウチ化学)を用いた。ArとH<sub>2</sub>をプロセスガスとして用い全ガス流量は5SCCMとした。酸素欠損量の影響を排除するため、各スパッタ圧力でアニール後に最も低抵抗な薄膜を与える

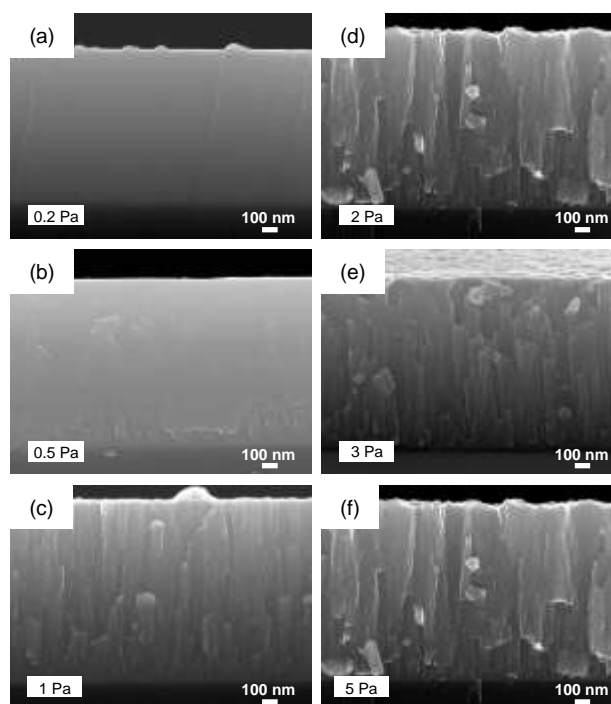


図1 1 $\mu\text{m}$ 厚膜非晶質TNOの断面SEM像

H<sub>2</sub>/(Ar+H<sub>2</sub>)を求め、その組成の薄膜の構造を比較した。まず、1 $\mu\text{m}$ の厚膜において断面SEM観察を行いThorntonモデルを検証した。ついで、これまで多くの知見の蓄積のある100-200nmの薄膜においてこのような構造的な特徴が成り立つか、X線反射率(XRR)測定、および表面SEM(as-depoおよびエッチング後)から検証した。その後、アニール後の多結晶薄膜の粒径を偏光顕微鏡(POM)観察から評価した。アニールはRTA炉(ULVAK-RIKO,MILLA5000UHV)を用いて水素1気圧600 $^{\circ}\text{C}$ 一時間という条件で行った。

### 2.2 結果と考察

図1に1 $\mu\text{m}$ の厚膜非晶質TNOの断面SEM像を示す。およそ1Paを境のその特徴は大きく変化し、1Pa以上では非常に凹凸の多い表面と薄膜の内部に空隙を持つポー

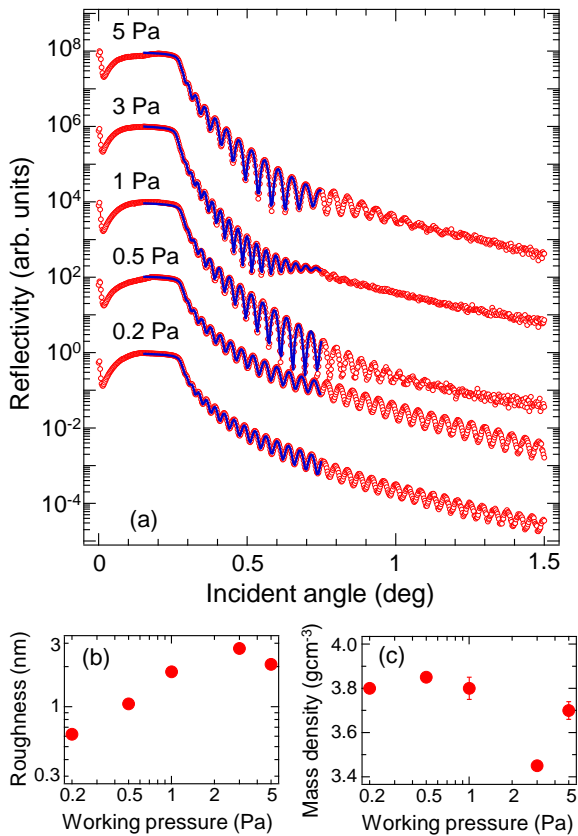


図 2 (a)RR(実測データとそれに対するフィッティング)および(b)薄膜の表面粗さと(c)膜密度

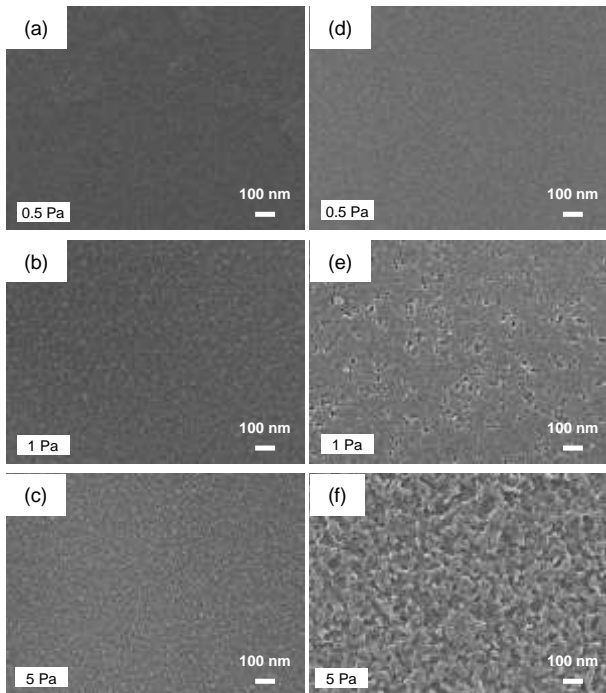


図 3 (a)-(c)as-depo および(d)-(f)エッチング後の表面 SEM 像

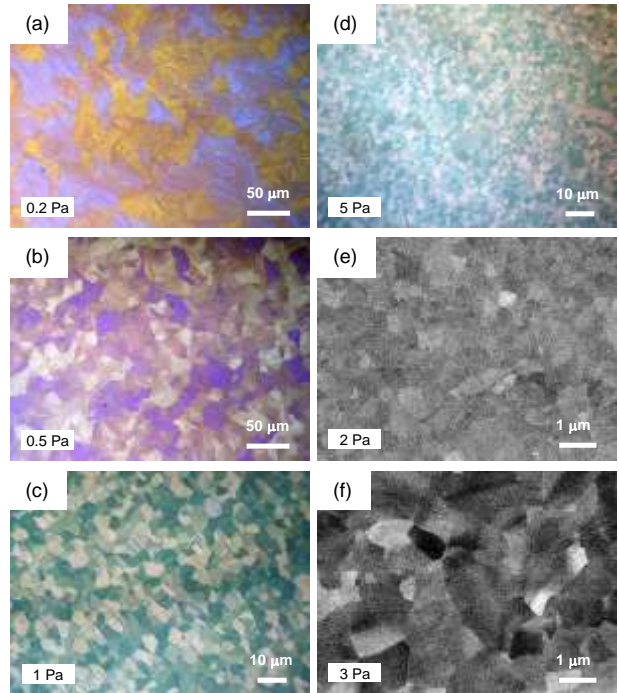


図 4 多結晶 TNO 薄膜の(a)-(d)POM 像および(e)(f)反射電子 SEM 像

ラスな薄膜となった。これは Thornton モデルにおける、Zone 1 構造の特徴を良く示している。その一方、1 Pa 未満においては薄膜の表面は非常に平坦になり、膜内部の空隙も大きく減少した。これらの特徴は Thornton モデルにおける Zone T 構造と良く一致している。断面 SEM 観察は Thornton モデルの検証として標準的に用いられている手法であるので、以上の結果は非晶質 TNO の薄膜の構造が本モデルで良く理解出来る事を示している。

これまで TNO の研究は主に 100-200 nm 程度の膜厚の試料において行われてきた。残念ながら一般的に薄い膜厚の試料においては断面 SEM 観察は困難である。その為、間接的な手法によって、100-200 nm 薄膜の構造を評価した。図 2 は XRR(実測データとそれに対するフィッティング)および、そこから決定された薄膜の表面粗さと膜密度を示している。得られた結果は基本的に 1  $\mu\text{m}$  膜の全圧依存性と一致している。即ち、表面あらしに関しては、スパッタ全圧の増加とともに系統的に増加している。また膜密度に関しては 1 Pa 以下においてはアナターゼの文献値に近い  $3.8 \text{ gcm}^{-3}$  であるが、1 Pa より高压では膜密度は減少し、空隙の生成を強く示唆する。図 3 に as-depo および硫酸によってエッチングした表面の SEM 像を示す。As-depo の表面は XRR による表面粗さと良く一致する振る舞いを示す。即ち、低いスパッタ全圧においては構造の無い、平らな表面であるが、スパッタ全圧の増加に伴って粒状の構造が現れるようになる。エッチング表面の SEM 像によって膜中に生成していると考えられる空隙に関する知見が得られる。低いスパッタ全圧においてはエッチング表面には特徴的な構造は見られないが、高いスパッタ全圧においては無数のエッチングピットが見られるように

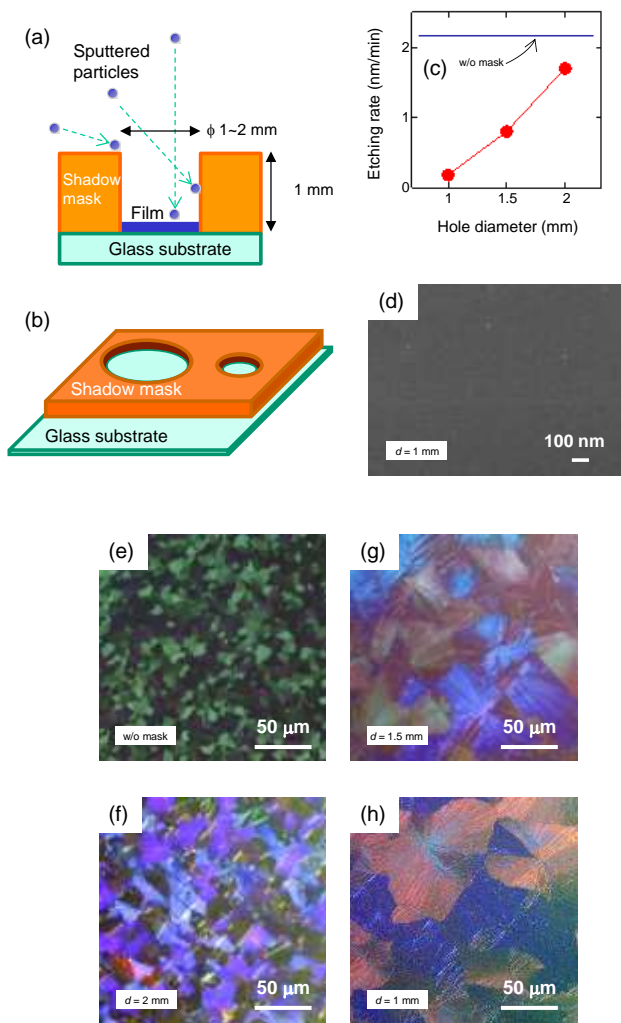


図 5 (a)(b)斜め粒子遮蔽実験の模式図(c)エッチングレートの穴径依存性(d)典型的なエッチング後の表面 SEM 像(e)-(h)結晶化後の POM 像

なる。これらのエッチングピットはその面内分布スケールが  $1 \mu\text{m}$  膜の断面 SEM 像で見られる空隙とほぼ同程度であるので、空隙がエッチングで強調された構造であると考えられる。以上の結果は  $100\text{-}200 \text{ nm}$  非晶質薄膜の構造も良く Thornton モデルで理解出来る事を示している。

次にアニール後の多結晶薄膜の構造を示す。図 4 は POM および反射電子 SEM 像である。もっとも低いスパッタ全圧 ( $0.2 \text{ Pa}$ ) においては PLD 膜に匹敵する  $50 \mu\text{m}$  以上の大粒径が得られている。スパッタ全圧の増加と共に粒径は系統的に減少し、最終的には POM の測定限界より小さい  $1 \mu\text{m}$  以下になる。この場合は反射電子 SEM 像観察を行った。偏光顕微鏡で観察される結晶粒径は非晶質中の核生成密度を反映している。その為、この結果は結晶核の核生成密度が全圧の増加と共に増えている事を意味する。非晶質中の空隙の密度の振るまいと同じ傾向である事から、空隙の表面が不均質核生成の核生成サイトとして働く

モデルが考えられる。

非晶質中の核生成として空隙での不均質核生成以外に (1)均質核生成、(2)基板界面(3)不純物(4)表面での不均質核生成を考える事が出来る。(3)の不純物に関しては、Nb のドーパ量を変化させても結晶粒径が変化しない事から否定できる。また(4)表面に関しては、表面の粗さの変化は 1 桁程度であるのに対して、粒径の変化は 2 桁以上である事から困難である。その一方、(1)均質核生成および(2)基板界面での不均質核生成はその可能性を否定出来ない。なぜなら、全圧を変化させると高エネルギー粒子の打ち込みの強度も変わる事から、非晶質それ自体の内部応力が変わり、均質核生成に影響を与える可能性がある。また基板とのミキシングが変わる事も想定され、その場合、(2)基板界面での不均質核生成も否定出来ない。

そこで、空隙での不均質核生成モデルの妥当性を検討する為、次に示す実験を行った。即ち、Thornton モデルにおける Zone 1 構造、即ち空隙の生成は斜め粒子による射影効果によって引き起こされる。そこで斜め粒子を遮蔽する事で、全圧を変えずに、空隙の密度を制御する事が期待できる。逆に全圧一定で空隙の密度を変化させても粒径に変化が無い場合は、高エネルギー粒子の打ち込みに起因する(1)均質核生成もしくは(2)基板界面での不均質核生成が結晶成長のメカニズムとなる。

具体的には図 5 に示す実験を行った。ここで、厚さ  $1 \text{ mm}$  のメタルマスクに、穴径  $1\text{-}2 \text{ mm}$  の穴を作製し、その底部に形成した薄膜を評価した。スパッタ全圧は  $1 \text{ Pa}$  とした。スパッタ全圧は  $1 \text{ Pa}$  とした。穴径が小さくなるに伴って、斜め粒子はカットされ、より空隙の少ない非晶質が期待出来る。実際にそのエッチング後の表面 SEM 像はボイドの減少を示唆するエッチングピットのない構造を示した。またエッチングレートは穴径の減少と共に減少し、空隙の減少が示唆される。またアニール後の結晶粒径は穴径の減少と共に増加した。これらの結果は非晶質 TNO の核生成が (1)均質核生成および(2)基板界面での不均質核生成ではなく、空隙における不均質核生成である事を強く示唆している。

### 3. まとめと今後の展望

スパッタ TNO 非晶質前駆体薄膜の構造を調べた。その結果、その構造は Thornton モデルで良く理解でき、スパッタ全圧が大きな影響を与える事が分かった。即ちスパッタ全圧の増加と共に空隙が非晶質中に生成する。これらの空隙が不均質核生成の核生成サイトとして働く事で、結晶粒径が減少する。そこで低スパッタ全圧もしくは高スパッタ全圧において斜め粒子を遮蔽する事で PLD 薄膜に匹敵する大粒径が得られる。

今後の課題として大面積試料の作製による輸送特性および光学特性の詳細な評価に取り組む。

#### 【参考文献】

- [1] T. Hitosugi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 212106 (2007)
- [2] N. L. H. Hoang, *et al.*, Appl. Phys. Expr. **1**, 115001

(2008)

[3] T. Hitosugi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 1027

(2008)

[4] 小林春洋 「スパッタ薄膜」(日刊工業新聞)

# 2 段階アニールによる Nb:TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の 作製プロセスウィンドウの拡大

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

透明導電膜のキャリア生成は主には意図的に導入されたドーパントが担うが、酸素欠損および過剰酸素といった酸素不定比もそれについて重要である。即ち酸素欠損はキャリア生成に、過剰酸素はキャリア抑制に働く。また化学量論からのズレは一般に結晶性の低下をもたらし、移動度抑制の原因となる。この為、酸素不定比の制御は透明導電膜の輸送特性の制御の大きな鍵であり、そのため成膜酸素分圧( $P_{O_2}$ )がもっとも重要な成膜パラメータとなる。実用の観点からは広い  $P_{O_2}$  で低い抵抗率( $\rho$ )が得られる事が望ましいが、これは工業的な視点で表現するとプロセスウィンドウが広い事を意味する。代表的な透明導電膜のうちインジウムスズ酸化物(ITO)はプロセスウィンドウが広い、即ち低抵抗が実現可能な  $P_{O_2}$  の範囲が非常に広い事が知られている。これは真空チャンバーのバックグラウンドプレッシャーの成膜毎の揺らぎ、チャンバー内の膜附着に伴うインピーダンスの変化、エロージョントラックの発達に伴うターゲットからの酸素供給の変化といった最適  $P_{O_2}$  のズレを吸収し、再現性よく低抵抗薄膜を得る事が出来る。また酸素負イオンに伴う、キャリア補償も起きにくくなるため、エロージョントラック直上での高抵抗化も抑制され、結果として面内の抵抗分布も均一となる。成膜毎の再現性の向上、面内の抵抗分布の均一化は実用材料にとっては大きなメリットであり、ITO が透明導電膜として広く使われる一つの理由であった。

我々はこれまでアナターゼ型 Nb:TiO<sub>2</sub>(TNO)透明導電膜の実用化に取り組んできた。本系は非晶質の前駆体を選元雰囲気でのアニールによって結晶化させる事で低い $\rho$ の多結晶薄膜を得る事が出来る。この方法は非常に簡便であり、再現性よく  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  の低抵抗率を得ることが出来る。しかしながら、その最低の抵抗率を得ることが出来る  $P_{O_2}$  の範囲は非常に狭い、即ちプロセスウィンドウが狭いという大きな欠点があった。これは実用材料としては大きな欠点であった。

酸化物において酸素不定比が  $P_{O_2}$  に依存するのは避ける事が出来ない。しかしながら TNO においては、 $P_{O_2}$  は非晶質前駆体薄膜の作製時の値である。その後行われるポストアニールは TNO の過剰酸素を除去出来る条件で行われる為、酸素不定比は  $P_{O_2}$  ではなくポストアニールの酸化還元条件によって決まる筈である。今回、TNO の $\rho$ の強い  $P_{O_2}$  依存性がアニールに伴うクラック生成に起因する事を

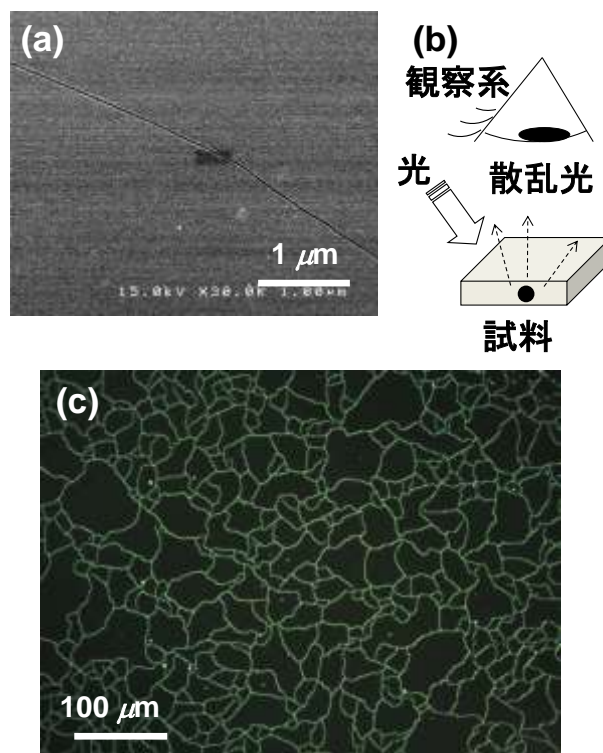


図1 (a) TNO 薄膜の SEM 像 (b) DFOM 観察の模式図 (c) TNO 薄膜の DFOM 像

突き止めた。更にクラック生成を防止する事により広プロセスウィンドウ化に成功した。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

非晶質 TNO(Nb2%)前駆体薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法によって非加熱の無アルカリガラス基板上に作製した。成膜には背圧  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  のバッチ式スパッタ成膜装置(AOV, SPAR-211)を用いた。ターゲットは 2 インチセラミック Ti<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.02</sub>O<sub>1.93</sub>(豊島製作所製)を用いた。微量 O<sub>2</sub> を混合した Ar を全ガス流量 5sccm 導入し、スパッタ全圧は 1 Pa に固定した。RF 電力は 100W である。得られた非晶質薄膜を水素雰囲気 600 度 1 時間の 1 段階ア

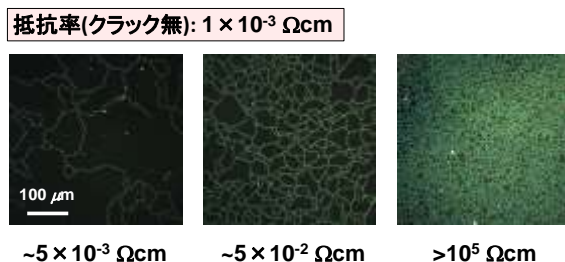


図2 TNO 薄膜のDFOM像と抵抗率

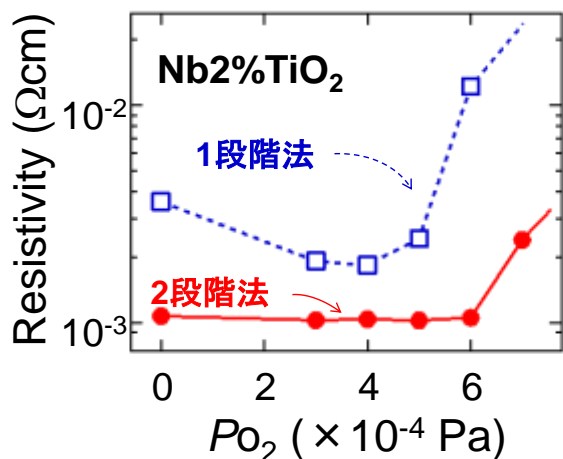


図3 TNO 薄膜の抵抗率の成膜分圧依存性

ニール、もしくは後述の2段階アニールによって結晶化させた。クラックの評価はFE-SEMおよび暗視野光学顕微鏡(DFOM)観察によって行った。DFOM観察は簡便ながら、mmから3 $\mu$ m程度の空間分解能でシームレスにクラック評価が可能な強力な手法である。抵抗率はVan der Paw法により評価した。

## 2.2 結果と考察

幾つかの先行研究において、TNO薄膜にクラックが生成する事が示唆された[1,2,3]。そこでクラックの生成をFE-SEMによって調べた。図1(a)に示す通り、幾つかの薄膜においてクラックの生成が確認された。しかしながらFE-SEMでは試料中に微量に生成したクラックは見逃してしまう可能性がある。試行錯誤の結果、DFOM観察が本研究の目的に最適である事が分かった。図1(b)に示す通りDFOMは照明光を測定系に入れずに散乱光のみを観測する方法であるが、TNOと空気とは屈折率差が大きいために観察が容易である。実際、図1(c)の通りFE-SEMでクラックが確認された試料においてDFOMによってクラックが明瞭に可視化されることが分かった。

次いで、抵抗率と薄膜のクラックの相関を調べた。図2に示す通り、クラックと抵抗率の間には明確な相関がある事が分かった。その一方、もっとも低抵抗の試料においてはクラックは観測されなかった。特筆すべき事に、 $10^{-3}$  Ohm cm 台の比較的低抵抗の試料においてもクラックの生成

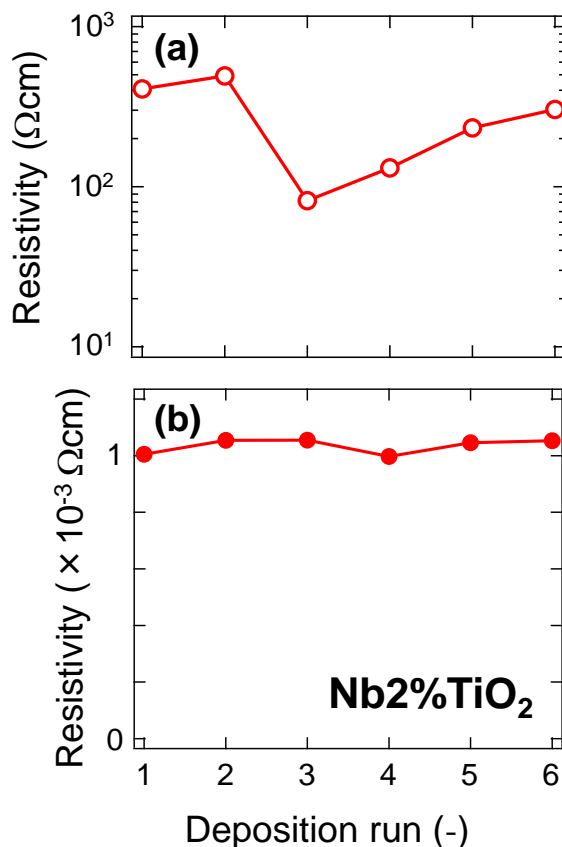


図4 (a)非晶質前駆体および(b)2段階アニール後のTNO薄膜の抵抗率

が観測された。このような試料においてはクラックの分布は非常に疎であり、SEMやAFM等では検出は困難であり、DFOMによって初めて検出出来たと言える。またクラックの生成は最適 $P_{O_2}$ から酸素過剰になるにつれて顕著に観察された。

以上の結果は固相成長のTNOの導電性はクラックの生成が支配的である事を示している。そこでクラックの生成を抑制する事を試みた。固相成長においてクラックが生成する原因の一つは非晶質からアナターゼ構造に結晶化する際の密度増加である。もう一つの原因としてはTNOとガラス基板との熱膨張係数差が考えられる。従来のアニールでは結晶化に加えて過剰酸素の除去を期待して強還元雰囲気を用いていた。具体的には今回用いた水素雰囲気600 $^{\circ}$ Cである。このような条件では結晶化は昇温過程において非等温的に起きていると考えられる。結晶化は熱膨張係数差が少ない低温において等温的に進行させた方がクラックの抑制には有利であると考えた。低温結晶化だけでは、過剰酸素の除去やギャップ内吸収をもたらす欠陥の除去が不十分なので、

低温結晶化の後に高温での欠陥除去アニールを施す事で補う事とした。この低温結晶化(300 $^{\circ}$ C大気中1時間)と欠陥除去(600 $^{\circ}$ C水素雰囲気1時間)の2段階からなるアニール方法を2段階アニール法と名づけた。この際、注意する

べきことは2段階目の欠陥除去アニールは従来の1段階アニール法と全く同じであるという事である。図3に抵抗率の  $P_{O_2}$  依存性を示す。1段階アニールでは従来と同様、 $\rho$ は  $P_{O_2}$ に強く依存する。その一方、2段階アニール法では広い  $P_{O_2}$ で低抵抗が得られている。これは、 $\rho$ に影響を与える酸素欠損量は、 $P_{O_2}$ ではなくアニール条件のみで決まるという推論を裏付けている。

$\rho$ の  $P_{O_2}$ 依存性が弱い事、即ちプロセスウィンドウの広域化はプロセス安定化に繋がる。繰り返し成膜における $\rho$ を図4に示す。非晶質前駆体薄膜の $\rho$ はバッチ式スパッタ装置の背圧の制御性の悪さを反映して、ある程度、バラつきが存在する。しかしながら2段階アニール後の $\rho$ はほぼ一定であり、そのバラつきは10%以内に収まっている。これはプロセスウィンドウが広まったことにより、バッチ式のスパッタ装置でも安定して低抵抗TNOが作製出来るようになった事を意味する。これらの結果はTNOの実用材料としての可能性を大きく高める物である。

### 3. まとめ

以上をまとめると、TNOの電気特性がクラックの生成によって支配されている事を見出し、その評価にDFOM観察が有用である事を見出した。低温結晶化と高温欠陥除去からなる2段階アニール法がクラックの生成を抑制出来る事が分かった。2段階アニール法は1段階アニール法よりプロセスウィンドウが広く、その結果、プロセス安定性も向上する。これらの知見はTNOの実用材料化に大きく寄与する物である。

#### 【参考文献】

1. Eufinger *et al.*, Thin Solid Films 515, 425 (2006).
2. Ishida *et al.*, Thin Solid Films 519, 1934 (2011).
3. Maruyama, Shigesato *et al.*, private communication (2013).



# Nb:TiO<sub>2</sub> 透明導電膜の有機系太陽電池への応用

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

太陽電池は再生可能エネルギーの生産方法の本命として近年さかんに研究されている。透明導電膜は太陽電池のコストや変換効率を大きく左右する重要な部材であるが、その選択肢は酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛系の透明導電膜にほぼ限られていた。太陽電池応用は透明導電膜でも最も高品質な薄膜が要求されると言われている。光学特性に関しては太陽電池が使用する波長領域で可能な限り、高い透過率と低い吸収率を示す事が要求される。導電性に関しては、10 Ω/sq 台の非常に低いシート抵抗が要求される。付け加えて、屋外での 10 年単位での使用に対する耐久、発電層の成膜やデバイス作製における比較的厳しい雰囲気に対して耐性がある事なども重要である。さらに、太陽電池の構造に応じて、新たな要求特性が加わることも少なくない。例えば薄膜 Si 系太陽電池においては、発電層の低い光吸収率を補うために、テクスチャ構造という光路長を増加させる構造が透明導電膜に形成されている事が望ましい。

我々が開発している二酸化チタン系(Nb:TiO<sub>2</sub>, TNO)透明導電膜は低い材料コストから太陽電池の応用が期待される。しかしながら、これまでは太陽電池応用に十分なシート抵抗と透明性、そして素子試作に必要な大面積化、これら全ての条件を同時に満たすことが困難であった。極めて最近、2 段階アニール法によって高品質 TNO 薄膜が簡単かつ再現性よく得られるようになった。大型基板の面内の抵抗率の分布も均一になり、図 1 に示す通り成膜装置の上限の大きさである 4cm 角基板にも高品質薄膜を作製出来るようになった。最適な Nb 置換量を選ぶ事で、太陽電池作製が可能な低シート抵抗(~30 Ω/sq)で吸収率も 5%程度に抑える事が可能になった。

太陽電池応用という観点から TNO を検討すると、他の材料に無いユニークな特徴がある事が分かる。すなわち TNO は過剰酸素の導入によって、キャリア濃度を抑制し、絶縁体化させる事が出来る。この絶縁 TNO は Nb 置換を行わない TiO<sub>2</sub> と類似の役割を果たす事が出来る。無置換 TiO<sub>2</sub> は電子に対しては良い輸送層になるが、ホールに対してはブロック層となる。そこで pn ジャンクションが平面接合ではなく 3 次元的な太陽電池、例えば色素増感型太陽電池やバルクヘテロジャンクション(図 2)、においては広く用いられている。このような太陽電池においては TNO は透明電極とホールブロック層の 2 つの役割を同時に果たすことが可能である。

本研究では UV オゾン処理という非常に簡便な手法で透明導電性 TNO 表面にホールブロック層として働く絶縁性 TNO が形成出来る事を見出し、ホールブロック層と透

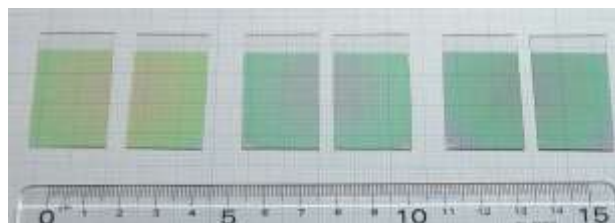


図 1 本研究に用いた TNO 薄膜の外観。

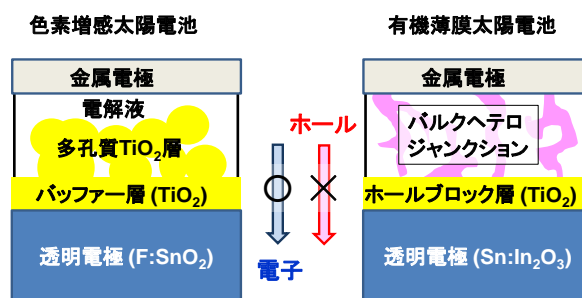


図 2 ホールブロック(バッファ)層の必要性

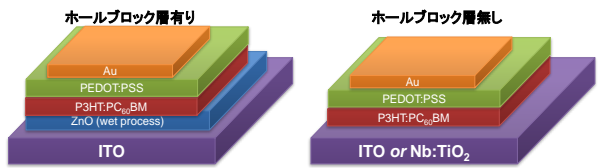
明電極を統合する事に成功した。本手法は TNO の低材料コストに加えて、省プロセスでありコスト面で有利である。また従来法より低リークであり、今後の最適化によっては更なる変換効率の向上も期待できる。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

非晶質 TNO(Nb2%)前駆体薄膜は、RF マグネトロンスパッタ法によって非加熱の無アルカリガラス基板上に作製した。成膜には背圧 5 × 10<sup>-5</sup> Pa のバッチ式スパッタ成膜装置(AOV, SPAR-211)を用いた。ターゲットは 2 インチセラミック Ti<sub>0.98</sub>Nb<sub>0.02</sub>O<sub>1.93</sub>(豊島製作所製)を用いた。微量 O<sub>2</sub> を混合した Ar を全ガス流量 5sccm 導入し、スパッタ全圧は 1 Pa に固定した。酸素分圧は 6 × 10<sup>-4</sup> Pa であった。RF 電力は 100W である。得られた非晶質薄膜に 2 段階アニール法を適用する事で低抵抗 TNO 得た。すなわち低温結晶化(大気中 300°C 1 時間)アニールの後に、高温欠陥除去(水素雰囲気 600 度 1 時間)アニールを施した。

得られた TNO 透明導電膜上に、P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池を作製した。作製の詳細は文献[1]の通りである。本研究においては、参照基板としては ITO を、ホールブロック層としては wet プロセスの ZnO を用いた。



	変換効率 (%)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ (Ωcm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (Ωcm <sup>2</sup> )
ITO (ZnO有)	3.23	9.36	0.59	0.58	4.44	1.57k
ITO (ZnO無)	0.09	5.02	0.07	0.25	10.2	0.01k
Nb:TiO <sub>2</sub> (ZnO無)	2.75	7.81	0.60	0.59	10.2	47k

図3 TNO 透明電極を用いた有機薄膜太陽電池の素子構造と太陽電池特性

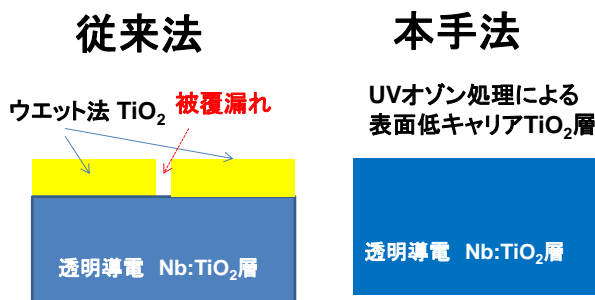


図4 本手法の特徴

TNO に対しては UV オゾン処理でホールブロック層となる絶縁性 TNO の形成を試みた。

## 2.2 結果と考察

得られた太陽電池の構造の模式図と太陽電池特性を図3に示す。ITO 基板を用いた場合はホールブロック層の有無が変換効率に大きな影響を与える。すなわちホールブロック層を設けないと、電極と発電層が直接コンタクトしているために再結合が起こり、大きなリークが発生する。結果として変換効率は 0.1%以下となる。これは非常に低いシャント抵抗( $R_{sh}$ )という形で定量的に捉える事が出来る。その一方、ホールブロック層を設けると ITO 電極での再結合を防止でき、3%に近い変換効率を達成出来る。 $R_{sh}$ も典型的な太陽電池である 1k Ωcm<sup>2</sup>まで増加する。TNO 電極を用いても定性的には同じ振る舞いであり、ホールブロック層無しでは非常に低い変換効率となる。しかしながら UV オゾン処理を施した TNO においては ZnO のホールブロック層を設けなくても変換効率は大きく向上し、ITO を用いた素子と同程度の変換効率を示している。この結果は UV オゾン処理によって TNO 表面に薄いホールブロック層として動作出来る低キャリア TNO 層が出来た事を示している。ここで注目すべきは  $R_{sh}$  がウェットプロセスのホールブロック層を用いた場合より更に増加し、50k Ωcm<sup>2</sup> と非常に高い値を示し、低リークである事である。UV オゾン処理による TNO 表面への絶縁層の付与は Si

や Al のような表面への絶縁酸化膜形成と類似であると考えられる。図4に示す通り、薄膜堆積、特にウェットプロセスにおいてはピンホールとそれに伴うリークが避けられない。その一方、酸化膜形成に近い本手法ではリークが大きく抑えられるのだと考えられる。

UV オゾン処理は非常に簡便なものである。その為 TNO の低材料コストに加えて、省プロセス化によってコスト面で大きく有利になると考えられる。また従来法より低リークであり、今後の最適化によっては更なる変換効率の向上も期待できる。

## 3. まとめ

UV オゾン処理という非常に簡便な手法で透明導電性 TNO 表面にホールブロック層として働く絶縁性 TNO が形成出来る事を見出し、ホールブロック層と透明電極を統合する事に成功した。本手法は TNO の低材料コストに加えて、省プロセスでありコスト面で有利である。また従来法より低リークであり、今後の最適化によっては更なる変換効率の向上も期待できる。

### 【参考文献】

1. K. S. Yeo *et al.*, *Org. Electron.*, 14, 1715 (2013).

# 無機ナノシートをシード層に用いた

## Nb:TiO<sub>2</sub>透明導電膜の配向制御と低抵抗化

廣瀬 靖、平 健治

### 1. はじめに

フラットパネルディスプレイや太陽電池、発光ダイオードなどの光エレクトロニクスデバイスの普及に伴い、透明電極材料に対する需要が急速に高まっている。一方、実用材料として広く用いられている Sn 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) は希少金属である In を主成分として含むため、代替材料の開発がすすめられている。我々は、2005 年にアナターゼ型 Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (TNO) が優れた化学的安定性や高い屈折率といった特長を持つ In フリーの *n* 型透明導電体であることを報告して以来[1]、新たな透明導電材料としての応用を目指してきた。

現時点で、実用的なガラス基板上にパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて作成した TNO 薄膜の抵抗率 (4.5 ~ 6 × 10<sup>-4</sup> Ωcm) は、単結晶基板上にエピタキシャル成長した薄膜 (2 ~ 3 × 10<sup>-4</sup> Ωcm) と比較して劣り、その違いは主にキャリア移動度に起因する (ガラス基板上: 6~8 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、エピタキシャル薄膜: 10~15 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)。ガラス基板上でのキャリア移動度の低下の原因として、TNO の伝導電子の有効質量の結晶異方性がある。一般的な *s* 電子系透明導電体 (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系や ZnO 系、SnO<sub>2</sub>系など) では伝導帯が等方的な金属イオンの *s* 軌道で主に構成されるのに対して、TNO の伝導帯は異方的な Ti 3*d* 軌道から構成される。正方晶であるアナターゼ型結晶構造の異方性とも合わさって、伝導電子の有効質量は *c* 軸に平行な方向 (*m<sub>c</sub>*\* ~ 3.5 *m<sub>0</sub>*) では *a* 軸に平行な方向 (*m<sub>a</sub>*\* ~ 0.6 *m<sub>0</sub>*) の約 6 倍になる [2]。ガラスなどのアモルファス基板上に作製した TNO 薄膜は一般にランダム配向の多結晶膜となるため、実効的な有効質量が増大してキャリア移動度が低下する。これは逆に、何らかの方法で(001)配向膜を作成することが出来れば、ガラス基板上での抵抗率を大きく改善できることを意味している。

我々は、層状酸化物をカチオン交換によって剥離して得られる酸化物ナノシートをガラス基板上に堆積し、ヘテロエピタキシャル成長のシード層として用いる方法 (ナノシートシード層法) [3]に注目した。その結果、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシートを密に堆積したガラス基板上において低抵抗な(001)配向 TNO 薄膜の作製に成功した[4]。一方で、従来のナノシートシード層法では Langmuir-Blodgett (LB) 法などを用いてナノシートを隙間なく敷き詰めた基板を

用いており、大面積基板への適用が困難であるなどの課題があった。そこで、大面積化が容易なナノシート被覆率が低い基板上で配向制御を実現する手法として、基板上に点在させたナノシート上にエピタキシャル成長した結晶粒の薄膜面内 (ラテラル) 方向への固相成長を利用することを着想した (Fig.1 左)。

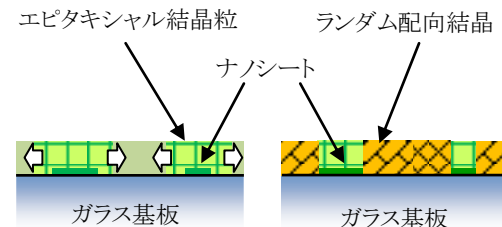


Fig. 1. ナノシートシード層からのラテラル成長を利用した配向制御の模式図。

### 2. 実験

TNO 薄膜の典型的な作成プロセスには、高温堆積による気相からの直接結晶化法と低温で堆積したアモルファス薄膜のポストアニールによる結晶化 (固相成長法) の 2 つがあるが、直接結晶化法ではナノシートに覆われていないガラス表面からランダム配向の結晶粒が成長してしまうため (Fig. 1 右)、固相成長法を中心に検討を行った。

シード層にはアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> (*a* = 3.78Å, *c* = 9.51Å) の (001) 面と格子整合したペロブスカイト構造の Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ナノシート (ミスマッチ+2.1%、厚さ~2 nm、サイズ~数 μm) を用いた。ナノシートは無アルカリガラスおよび自然酸化膜付き Si 基板上に LB 法またはディップコート法を用いて被覆率<40%で堆積した。PLD 法を用いて Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> 前駆体薄膜を作製したのち、水素雰囲気酸化でアニールして結晶化した。

### 3. 結果と考察

はじめに、ナノシートシード層上にアモルファス TNO 前駆体を非加熱条件で堆積したところ、ポストアニール後の薄膜はランダム配向のアナターゼ多結晶となった (Fig.

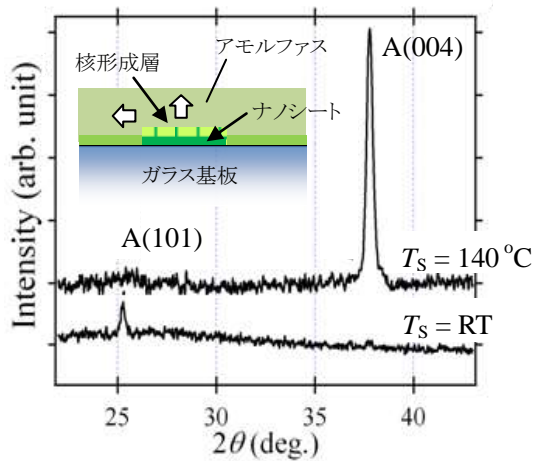


Fig. 2. 固相成長法により作製した TNO 薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターン.

2). この結果は、ポストアニール中の熱エネルギーがナノシート上での固相ヘテロエピタキシャル成長に必要な活性化エネルギーと比べて不十分であることを示唆する。そこで、ナノシート最表面にあらかじめアナターゼ結晶層をエピタキシャル成長しておき（核形成層）、固相ホモエピタキシャル成長とすることを着想した。

核形成層の導入におけるキーポイントは、ガラス表面での結晶核の生成を抑え、ナノシート表面のみにアナターゼ結晶をエピタキシャル成長させることである。これらの要求を達成するために、前駆体薄膜の堆積温度  $T_S$  の最適化を試みた。その結果、 $T_S = 130 \sim 160^\circ\text{C}$  において、ほぼ(001)配向したアナターゼ TNO 薄膜の作製に成功した (Fig. 2)。さらに、結晶粒の成長プロセスをより詳細に検討するために、結晶化の開始直後にポストアニールを中断・急冷した試料を作製し、AFM、SEM-電子線後方散乱 (EBSD)、および断面 TEM 観察により評価した。その結果、ナノシート上にエピタキシャル成長した(001)配向結晶粒がナノシートの境界を越えて  $\mu\text{m}$  スケールでラテラル成長していることが明確に示された (Fig. 3)。一方で、ナノシート上の一部の結晶粒は高抵抗な(112)配向でエピタキシャル成長しており、得られた薄膜の抵抗率はランダム配向膜とほぼ同程度にとどまった。

ペロブスカイト単結晶上での TNO のエピタキシャル成長の実験から、抵抗率増大を引き起こす(112)配向結晶は低い  $T_S$  で成長することが明らかになった。すなわち、低抵抗な(001)配向膜を作製するためには、①低  $T_S$  でのナノシート上での (112) 配向結晶のエピタキシャル成長と、②高  $T_S$  でのガラス基板上でのランダム配向結晶核の成長というジレンマを解決する必要がある。

そこで、高  $T_S$  条件においてもガラス表面での結晶核の生成を抑制するためのアイデアとして、核形成層の厚さを単位格子と同程度まで薄くすることを試みた。 $T_S = 400^\circ\text{C}$  で核形成層を導入し、試料を一旦室温まで冷却した後でアモルファス層を堆積した。核形成層の膜厚が  $\sim 3\text{ nm}$  以上で

はポストアニール後の薄膜は(001)配向結晶とランダム配向結晶の混相であったが、核形成層を  $\sim 1\text{ nm}$  まで薄くしたところ、ラテラル成長により完全に(001)配向したアナターゼ TNO 薄膜を得ることに成功した (Fig. 4, Fig. 5)。さらに、得られた薄膜は単結晶上のエピタキシャル薄膜 ( $2.3 \times 10^{-4}\ \Omega\text{ cm}$ ) とほぼ同程度の抵抗率 ( $3.6 \times 10^{-4}\ \Omega\text{ cm}$ ) を示した。

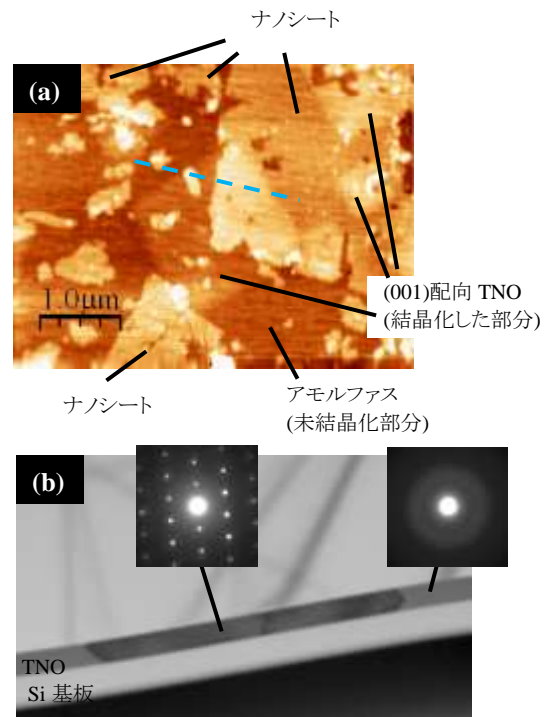


Fig. 3. (a) 部分的に結晶化した TNO 薄膜の AFM 像および (b) 断面 TEM 像と電子線回折像 ((a)の点線の断面).

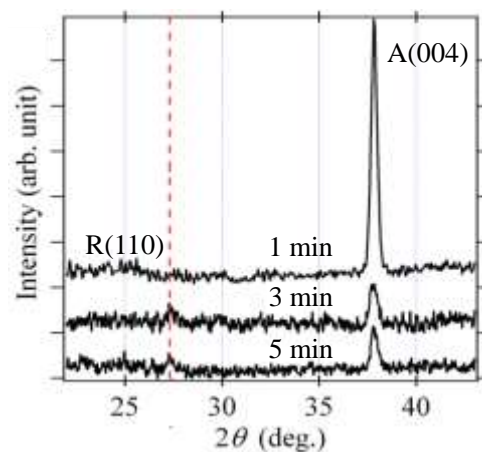


Fig. 4. 高温核形成層の膜厚による結晶化後の TNO 薄膜の XRD パターンの変化.

#### 4. 結論と今後の展望

ナノシート上にエピタキシャル成長した結晶粒の固相

ラテラル成長が低抵抗な(001)配向 TNO 薄膜の作製に有効であることを明らかにした。また、高温での極薄核形成層の導入により、エピタキシャル薄膜に匹敵する抵抗率の TNO 薄膜の作製に成功した。

今後は、TNO 薄膜の更なる低抵抗化および、他の機能性酸化物薄膜の配向制御への適用を検討する。

#### 【謝辞】

本研究で使用した  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートは物質材料研究機構ソフト化学グループの柴田竜男博士、佐々木高義グループリーダーよりご提供頂きました。また、電子顕微鏡観察については東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻の小暮敏博先生にご協力頂きました。感謝いたします。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Furubayashi *et al.*, APL 86, 252101 (2005).
- [2] T. Hitosugi *et al.*, APL 90, 212106 (2007).
- [3] Y. Hirose *et al.*, PRB 79, 165108 (2009).
- [4] T. Shibata *et al.*, Adv. Mater. 20, 231 (2008).
- [5] N. Yamada *et al.*, APEX, 4, 045801 (2011).

# 意図的に作製した絶縁性アナターゼ Nb:TiO<sub>2</sub> 薄膜

## に対する還元アニール効果

中尾 祥一郎

### 1. はじめに

透明導電体はフラットパネルディスプレイやタッチパネル、太陽電池等に使用され、近年需要が高まっている。しかしながら実用に使われている透明導電体の Sn ドープ In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)は主材料である In が希少金属であり、In 資源の枯渇とそれに伴う価格の高騰という大きな問題に直面している。その為、現在 In を用いない透明導電体の研究が盛んに行なわれている。

我々のグループが発見した Nb ドープ TiO<sub>2</sub> (Nb:TiO<sub>2</sub>,TNO)は、主原料である Ti がクラーク数(地殻に含まれる元素の割合)が 0.46(第 10 位)と地球上に豊富に存在し、資源の枯渇の問題が存在しない。また TiO<sub>2</sub> は光触媒として長い研究の歴史があり、人体に無害で環境負荷の少ない優れた材料である事が分かっている。また TNO は、高い屈折率、還元雰囲気への強い耐性等、ITO 等の従来の材料に無い特徴を持つ。これまで我々は非加熱のガラス基板上にパルスレーザー堆積(PLD)法で非晶質 TNO を作製し、還元雰囲気で行う事で導電性の良い多結晶 TNO を得る事が出来る事を報告し、また同様の手法を実用的な成膜法であるスパッタ法に適用出来る事を明らかにした。この手法(固相成長法)は加熱されたガラス基板上に直接多結晶 TNO 薄膜を作製する方法より 2 倍程度高い導電性が得られるため非常に重要な方法である。

TNO の特徴的な性質の一つは、導電性が酸素に関わる欠陥、即ち酸素欠損や過剰酸素の存在に非常に敏感であるという事である。これらの欠陥は薄膜作成時の雰囲気や堆積後のポストアニールでの雰囲気によって制御する事が出来る。我々は以前の研究[1]で、TNO エピタキシャル薄膜に対して酸素アニールおよび還元アニールの効果を調べた。我々は酸素アニールによって導入された過剰酸素が Nb ドープによるキャリアを完全に補償する事を見出した。ここで注目すべきことに、エピタキシャル薄膜における過剰酸素は強還元アニールによって除去でき、しかも導電性の変化が完全に可逆的であるということである。さらに薄膜作製直後には完全に絶縁性であったエピタキシャル TNO 薄膜も非常に低い抵抗率を水素雰囲気でのアニールで示す[2]ようになる。これらの実験結果は過剰酸素の除去が、TNO において高い導電性を得るためには非常に大切である事を意味する。しかしながら、その一方で、実用重要な多結晶 TNO 薄膜においては過剰酸素の除去は十

分には調べられていない。これまでの研究においては還元アニールは非晶質の前駆体に対して行われており、アニールには過剰酸素の除去と結晶化という 2 つの役割が存在していた。この事は実験の結果の解釈を困難にしていた。一例としては酸素過剰の非晶質薄膜を還元アニールすると導電性に劣る多結晶薄膜になるが、これは多結晶薄膜から過剰酸素を除去することがエピタキシャル薄膜に比べると困難であることを示唆する。しかしながらそれ以外の可能性、例えば結晶性が劣化する、ドーパントが析出するといった、それ以外の可能性によって導電性が劣化している事を排除する事は出来なかった。その為、結晶化と過剰酸素の除去の効果を分離して調べる必要があると言える。

本研究において、我々は低抵抗な多結晶 TNO 薄膜を酸素アニールによって作製した高抵抗 TNO に対する還元アニール効果を調べた。その結果、エピタキシャル薄膜と同様に抵抗率の可逆的な減少が見出された。この結果は、多結晶 TNO 薄膜においても過剰酸素の除去が重要な要因である事を意味している。

### 2. 実験

高伝導性の TNO 多結晶薄膜(初期膜)は PLD 法を用いて無アルカリガラス基板(コーニング社 Eagle2000)上に作製した。まず室温において無加熱の基板上に Ti<sub>0.94</sub>Nb<sub>0.06</sub>O<sub>x</sub> 非晶質前駆体薄膜を酸素分圧 3x10<sup>-4</sup> Torr の条件で作製した。堆積レートは 0.6nm/min であった。得られた非晶質薄膜を約 1 気圧の水素雰囲気中で 600 度の条件でアニールすることで多結晶アナターゼ構造を示す高導電性 TNO 薄膜を得た。触針式膜厚計によって決定した膜厚は 100nm であった。絶縁性 TNO 薄膜は得られた初期膜を 400℃、約 0.5 気圧の酸素雰囲気中でアニールする事によって作製した。得られた絶縁性 TNO 薄膜を約 1 気圧の水素雰囲気中で 400℃以上の様々な温度でアニールした。アニール時間は 1 時間に固定した。結晶構造は XRD 測定によって決定した。電気輸送特性(抵抗率、キャリア濃度、移動度)は 6 端子法によって測定した。透過率は紫外可視近赤外分光光度計によって測定した。全ての測定は室温で行なった。

### 3. 結果と考察

まず、初期膜に対する酸素アニールの効果を調べた。図 1(a)は抵抗率の酸素アニールによる変化であり、比較の為に、

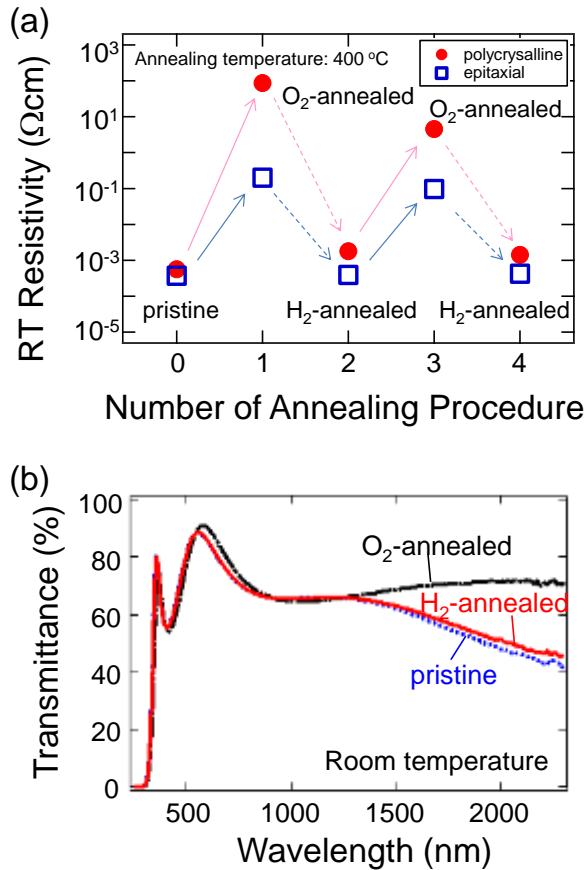


図 1. (a) エピタキシャル(四角)および多結晶(O) TNO 薄膜の抵抗率の酸素および還元アニールによる変化。エピタキシャル薄膜は導電性が完全かつ可逆的に回復のするのに対し、多結晶薄膜の導電性の回復は不完全である。(b) 多結晶 TNO 薄膜(初期膜、酸素アニール膜、還元アニール膜)の透過スペクトル

全く同じ条件でアニールされたエピタキシャル薄膜のデータ[1]も掲載している。初期膜は抵抗率  $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  (キャリア濃度  $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度  $8.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) という PLD 法によって作成された TNO 薄膜の典型的な値を示した。酸素アニールによって急激に抵抗率が上昇し  $10 \sim 100 \Omega\text{cm}$  程度の値となった。この値はエピタキシャル薄膜より 2~3 桁高い物になっている。残念ながら酸素アニール後の多結晶薄膜はホール効果が測定不可能であった。その代わりに、透過スペクトルにおける自由電子吸収を評価する事にした。図 1(b)は初期膜とアニール後の TNO 薄膜の透過率である。酸素アニール後は初期膜で見られていた長波長(>1300nm)以上の透過率の減少が抑えられている。この振る舞い、すなわち自由電子吸収の減少は、エピ膜で実測された過剰酸素による補償によって説出来る。

以上のような特徴を持った酸素アニールによって作製された絶縁性 TNO 薄膜に対して還元アニールの効果を調べた。図 1(a)に示した通り、400 度の水素雰囲気での還

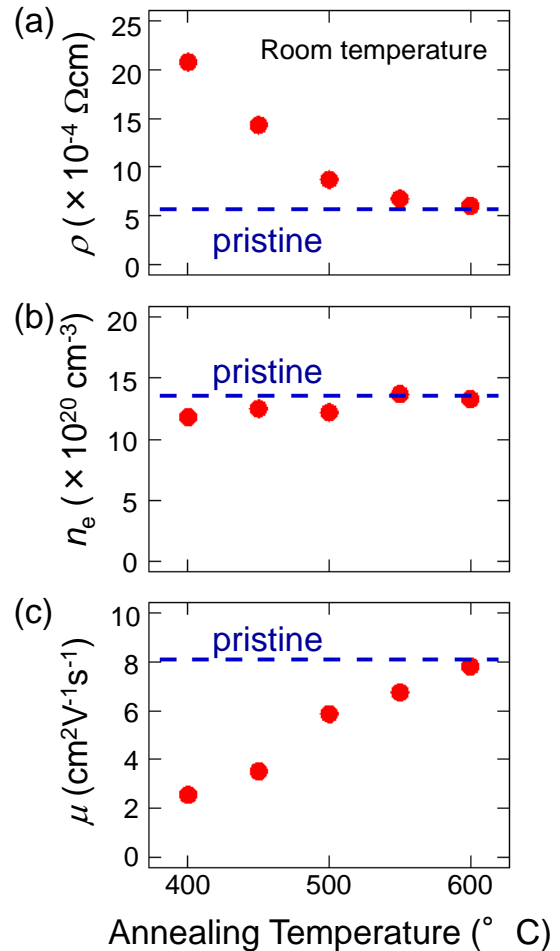


図 2. 絶縁性 TNO 多結晶薄膜の様々な温度での還元アニール後の輸送特性((a) 抵抗率 (b) キャリア濃度 (c) 移動度)。破線は初期膜の値。全ての薄膜はアニール前には酸素アニールによって  $10 \sim 100 \Omega\text{cm}$  程度の抵抗率の絶縁性膜である。

元アニールを施すと導電性が回復した。しかしながら、その値は  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  台に留まっており、初期膜の値 ( $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) より幾分、高い物になっている。この導電性の差は主に、移動度によるものである。すなわちキャリア濃度は  $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  と初期膜の 90% 近い値が得られている一方、移動度は  $2.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と初期膜の 1/3 程度までしか回復していない。ここで注目すべきはエピタキシャル膜は同じアニール条件において、全く初期膜と同じ輸送特性が得られているという事実である。これは多結晶薄膜における過剰酸素は粒界に強く結合しており、エピタキシャル薄膜や粒内よりも除去しにくいという事を示唆している。それゆえ 400 度の水素アニールでも完全には除去出来ず、移動度を抑制しているのである。

実用的には多結晶 TNO 薄膜から過剰酸素が完全に除去出来るかどうか非常に重要である。図 2 は様々な温度で水素アニールした多結晶 TNO 薄膜の輸送特性である。全ての薄膜は水素アニールの前に酸素アニールによって

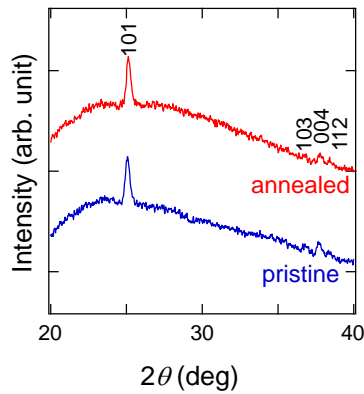


図. 3. 初期膜と酸素アニールによる絶縁化処理の後、600°C水素アニールによって再び導電性を回復した TNO 多結晶薄膜の XRD パターン

10~100 Ωcm の抵抗率の絶縁性 TNO である。アニール温度の上昇に伴って輸送特性の値は初期膜に近づいており、600°Cアニールによって初期膜とほぼ同じ輸送特性(抵抗率  $6.0 \times 10^{-4}$  Ωcm、キャリア濃度  $1.33 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>、移動度  $7.8$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)が得られている。完全に回復したキャリア濃度は多結晶薄膜から過剰酸素が完全に除去された事を実証している。移動度が初期膜と同じ値である事は、過剰酸素の除去に伴って、新たな散乱中心(結晶性の低下や不純物相の生成)が生成していない事を示唆する。これを確認するために、初期膜と 600°Cアニール膜の XRD パターンを比較した(図 3)。全ての回折ピークはアナターゼ相に帰属出来、不純物相の生成は確認されなかった。また 101 ピークの強度は殆ど変化せず結晶性も変化も確認されなかった。酸素過剰非晶質前駆体から作製された TNO の導電性が劣るのは、過剰酸素の除去が不十分なのではなく、結晶化に何らかの不具合があるのではないかと考えられる。

#### 4. まとめ

以上をまとめると、意図的に作製した過剰酸素による高抵抗 TNO 多結晶薄膜に対する還元アニール効果を調べた。600°Cアニールによって初期と同じ導電性が得られ、過剰酸素が多結晶薄膜でも完全に除去できる事を実証した。

#### 【参考文献】

1. Nogawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 041102 (2010).
2. Yamada *et al.*, Thin Solid Films 518, 3101 (2010).



# アモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜の金属誘起結晶化

廣瀬 靖、楊 長、中尾 祥一郎

## 1. はじめに

透明導電膜は、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの光エレクトロニクスデバイスの電極として必須の材料であるが、現在、実用材料として用いられている Sn 添加 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)は、希少金属である In を主成分として含むため代替材料の開発がすすめられている。我々は、アナターゼ型 Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(TNO)が透明導電体であることを発見し[1]、In 代替材料としての応用を目指してきた。

現在、TNO の作製プロセスとして最も有望なのは固相結晶化(Solid Phase Crystallization: SPC)法である。SPC 法では、物理気相堆積法(スパッタリング法やパルスレーザー堆積(PLD)法)により非加熱成膜したアモルファス前駆体薄膜をポストアニールしてアナターゼに結晶化させる。プロセス温度はポストアニール過程における結晶化温度によって決まり、アモルファス前駆体中の酸素量を最低化した二層構造とすることで、300°C程度まで下げることが可能である[2]。この温度は、ガラス基板上への薄膜形成には十分低いが、低コストでフレキシブルデバイスへの応用も期待できるプラスチック基板に適用するためには更なる低温化が必要である。

本研究では、アモルファス Si などで報告のある、金属-半導体間の相互作用を利用した低温結晶化(Metal Induced Crystallization: MIC)をアモルファス TiO<sub>2</sub> に適用することで、SPC 法の更なる低温化を試みた[3]。

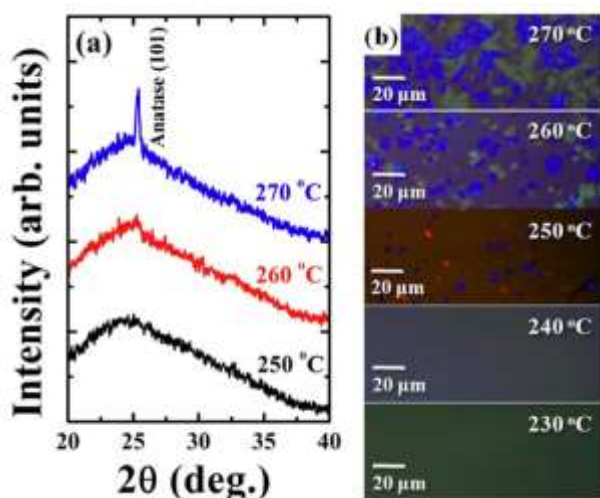


Fig. 1 ガラス基板上に直接堆積したアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜のアニール温度と (a) XRD パターン及び (b) 偏光顕微鏡像の関係

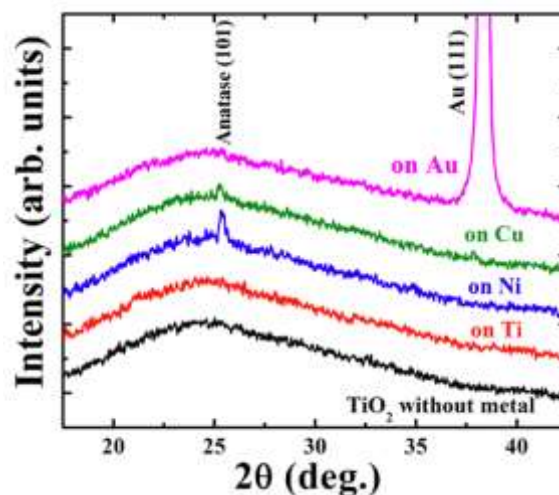


Fig. 2 各種金属膜上に堆積したアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜を 250°C でアニールした後の XRD パターン

## 2. 実験

### 2.1 試料作製

無アルカリガラス基板上に、スパッタリング法を用いて各種金属(Ti, Ni, Cu, Au)薄膜を堆積した後、PLD 法を用いて、アモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜(膜厚~100 nm)を非加熱で堆積した。ターゲットにはハドロープの TiO<sub>2</sub> 焼結体を用いた。作製したサンプルは、窒素雰囲気化で 1 時間アニール処理した。昇温/降温速度はそれぞれ 1°C/秒、0.5°C/秒である。

### 2.2 構造・組成評価

X 線回折(XRD)測定により結晶構造を、偏光顕微鏡観察により結晶粒の粒径や分布を評価した。また、アニール処理前後の表面化学組成を X 線光電子分光(XPS)により測定した。

## 3. 実験結果

金属層なしで直接ガラス基板上に堆積したアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜のポストアニール温度と XRD パターン、偏光顕微鏡像を図 1 に示す。250°C 付近から結晶粒が現れ始め、約 270°C で完全に結晶化することがわかる。TNO に比べ結晶化温度が低いのは、Nb 添加によって結晶化温度が上昇するためである。次に、各種金属薄膜上に堆積したアモルファス TiO<sub>2</sub> 膜を 250°C でアニールした。アニール後の XRD パターン(図 2)より

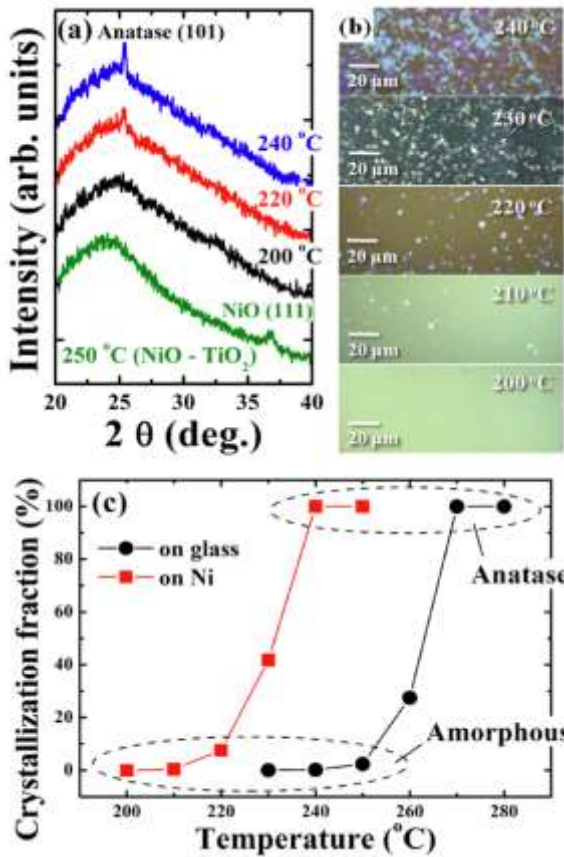


Fig. 3 Ni 膜上に堆積した TiO<sub>2</sub> 薄膜のアニール温度と (a) XRD パターン、(b) 偏光顕微鏡像、および (c) 結晶化率の関係

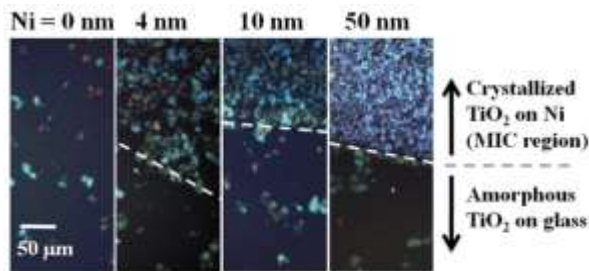


Fig. 4 Ni 膜厚と金属誘起結晶化の関係 (アニール温度 250 °C)

Ni 及び Cu 膜上で明確な結晶化の促進が観察された。

Ni による金属誘起結晶化についてさらに検討を行った。図 3 に、Ni 膜上に堆積した TiO<sub>2</sub> 膜の XRD パターンと偏光顕微鏡像のアニール温度による変化を示す。220 °C 付近で結晶化が始まり、240 °C 付近ではほぼ完全に結晶化していることがわかる。偏光顕微鏡像を持ちいて結晶化率を評価したところ、結晶化温度が約 30 °C 程度下がっていることが明らかになった。次に、Ni 膜の厚さの影響を評価した。図 4 は厚さが 0, 4, 10, 50 nm の Ni 膜上に堆積した TiO<sub>2</sub> 膜を 250 °C でアニールした後の XRD パターンと偏光顕微鏡像である。厚さ 4 nm 程度のごく薄い Ni 膜でも結晶化が促進されていることが明確にわかる。数 nm 程度の金属膜の光学的なロス为数%以下のため、透明導

電膜への応用も可能であると期待される。

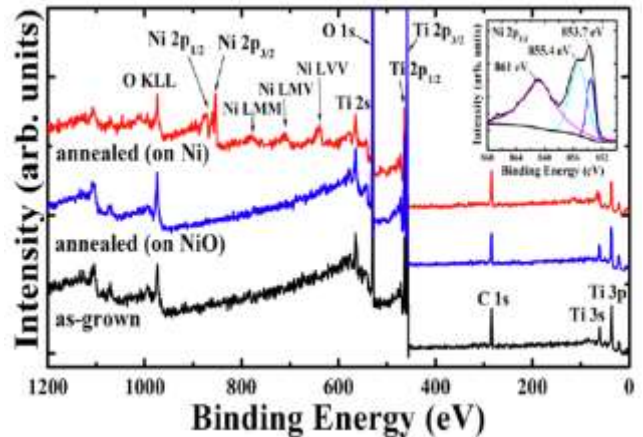


Fig. 5 Ni 膜上に作成した TiO<sub>2</sub> 薄膜の金属誘起結晶化前後の XPS

## 5. まとめと展望

Ni あるいは Cu 膜をアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜と接触させることで、結晶化温度を約 30 °C 下げることが成功した。本手法を TNO 薄膜に適用することで、プラスチック基板への TiO<sub>2</sub> 系透明導電膜の形成が可能になると期待される。

### 【参考文献】

- [1] Y. Furubayashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 252101.
- [2] N. L. H. Hoang *et al.*, Appl. Phys. Express, **1**, (2008) 115001.
- [3] C. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 052101.

# アナターゼ TiO<sub>2</sub> シード層を用いた 高移動度 SnO<sub>2</sub> 透明導電膜の作製

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

太陽電池は持続可能なエネルギー源を実現する為に鍵となる手法であり、その中で高変換効率太陽電池を開発する事に多くの努力が払われている。透明導電体は、太陽光をロス無しに太陽電池に導入する為に無くてはならない材料であり、太陽電池の変換効率を決定する要因の一つである。酸化インジウム系透明導電体はいわゆるサブストレート型の太陽電池の上部電極として用いられている。さらに F 置換 SnO<sub>2</sub> は低コスト、化学的な安定性、テクスチャ構造の作りやすさなどから商用のスーパーストレート型太陽電池に広く使われている。F 置換 SnO<sub>2</sub> は効率的に光を太陽電池内に閉じ込める事ができるため、変換効率を上げることが出来る。

最近、太陽光の近赤外領域を有効に利用する事で太陽電池の変換効率を向上する事が研究されており、その為には透明導電体もこの波長領域で透明である必要がある。プラズマ波長がキャリア濃度の $1/2$ 乗に比例する為に、赤外領域の透明性を高めるためにはキャリア濃度を抑制する必要がある。しかしながら、キャリア濃度の抑制は導電性の減少に繋がる為、これを補償する為に移動度を向上させる必要がある。この目的の為、これまで多くの研究が酸化インジウム系透明導電体の移動度の向上を目指して行われてきた。実際、Mo, W, Ti, Zr, H などをドーピングした酸化インジウムで  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を超える高い移動度が報告されている。しかしながらこれまで SnO<sub>2</sub> 系透明導電体ではこのような高い移動度の報告はなかった[1]。

今回、我々はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> シード層を使う事でガラス基板上に高移動度の Ta 置換 SnO<sub>2</sub>(TTO)薄膜を作製する事に成功した。ガラス基板上に TTO 薄膜の優先成長を実現する為に、TiO<sub>2</sub> 系[2]や SnO<sub>2</sub> 系[3]で成功を収めたシード層法を採用した。このシード層法ではガラス基板上に形成された薄いシード層がテンプレートとして働き、その上に高品質な TTO 薄膜が成長する。我々は 10nm のアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> が SnO<sub>2</sub> の有効なシード層として働き、(200)優先成長が起きる事を見出した。その結果、移動度が大きく向上し Ta 置換量 x が 1% (x=0.01)の組成において移動度の最高値  $83 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を得た。以下その詳細を示す。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> シード層および Sn<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (TTO、x=0-0.1)薄膜は、KrF エキシマレーザー(フルエンス  $1\text{-}2 \text{ J/cm}^2$ 、繰り返し周波数 2Hz)を用いたパルスレーザー蒸着(PLD)法によって作製した。まず非晶質の TiO<sub>2</sub> を非加熱の無アルカリガラス基板(コーニング 1737)上に  $3 \times 10^{-3}$  Torr の酸素分圧において 10 nm 堆積させた。この非晶質のシード層を PLD 成膜装置内で 600°C でアニールして多結晶アナターゼ TiO<sub>2</sub> シード層を得た。その後、TTO 薄膜を酸素分圧  $3 \times 10^{-3}$  Torr、基板温度 600°C で作製した。典型的な膜厚は  $110 \pm 20 \text{ nm}$  であった。光学測定にはシート抵抗が  $10 \Omega$  以下になるような膜厚 200 nm 以上の薄膜が用いられた。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)および断面透過型電子顕微鏡(TEM)から、結晶粒径は原子間力顕微鏡(AFM)から求めた。抵抗率、キャリア濃度、移動度は 6 端子法を用いて、ホールバー形状試料を用いて測定した。

### 2.2 結果と考察

図 1(a)にガラス基板および TiO<sub>2</sub> シード層付きガラス基板上 TTO 薄膜(x=0.02)の XRD パターンを示す。以降ガラス基板上の薄膜を TTO/glass 薄膜、TiO<sub>2</sub> シード層付きガラス基板上の薄膜を TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜とそれぞれ略す。TTO/glass 薄膜の XRD パターンは無配向の多結晶である。さらに AFM 像(図 1(b))からその粒径は 2-30 nm 程度である。対照的に、TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜は(200)ピーク強度の増加から明らかなように(200)優先成長を示している。(200)優先成長は断面 TEM 観察(図 1(d))からも確かめられている。さらに TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜は図 1(c)に示した通り結晶粒径も数 10 nm 程度まで増大している。本研究で調べた全ての Ta 置換量においてシード層による(200)優先成長が起きる事を確認している。

今の所、(200)優先成長が起きるメカニズムは確定していないが、詳細な XRD 測定の結果、シード層と TTO の間に極めて薄い SnO が生成している可能性が示唆されている。これは SnO がアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> と非常に格子定数が近い為に、エピタキシャル的に安定化され成長していると考えられる。さらに酸素過剰条件という制約の元で表面の安定性を考慮すると SnO の成長が(110)になる可能性が

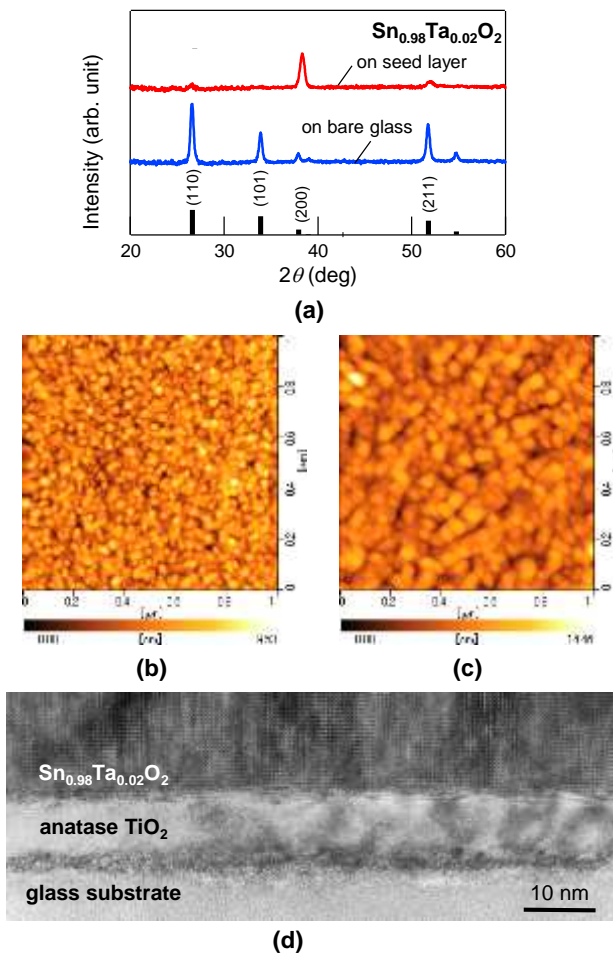


図 1. (a) TTO/glass および TTO/TiO<sub>2</sub>(x=0.02) 薄膜の XRD 回折パターン。パーグラフはバルク SnO<sub>2</sub>(JCPDS 41-1445) の XRD 回折パターン。(b) TTO/glass 薄膜と (c) TTO/TiO<sub>2</sub>(x=0.02) 薄膜の AFM 像。(d) TTO/TiO<sub>2</sub>(x=0.02) 薄膜の断面 TEM 像。

ある。そして SnO と SnO<sub>2</sub> のトポタキシー的な関係から SnO の(110)成長上に SnO<sub>2</sub> の(200)成長を説明できる。現在、実験的にこのモデルの検証を行なっている。

図 2 に室温での TTO/glass 薄膜および TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜の輸送特性を示す。x<0.01 の低ドーピング領域においては TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜のキャリア濃度は x に比例しており、活性化率 100%をあらわす破線とよく一致する。つまり Sn<sup>4+</sup> サイトを置換した Ta<sup>5+</sup> が 1 個電子を放出している。このような高い活性化率は過去の TTO の実験、理論的予想からも示されており、TTO の特徴である。x>0.03 の高ドーピング領域においてはキャリア濃度はほぼ飽和して大よそ 7×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 程度である。

TTO/glass 薄膜のキャリア濃度は TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜のキャリア濃度より 30%程度少ない。我々はガラス基板上的の無配向の多結晶は様々な欠陥があり、Ta ドープによるキャリアを補償していると考えている。Belanger ら[4]はドーピングされた SnO<sub>2</sub> の輸送特性の膜厚依存性を調べて、膜厚が

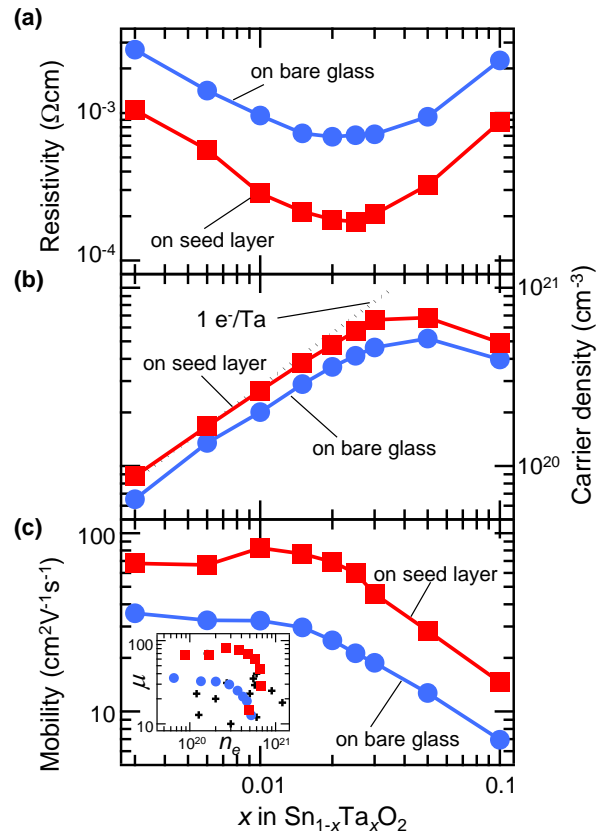


図 2. TTO/glass および TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜の (a) 抵抗率 (b) キャリア濃度 (c) 移動度。破線は活性化率 100%を表す。インセットは移動度とキャリア濃度を過去の報告例[6]との比較である。

1 μm 以下の薄膜においては膜厚を減少させるとキャリア濃度が減る事を見出した。XRD による結晶構造の変化と結晶成長面の電荷中性を考えると極性面である(110)や(101)面は Sn<sup>2+</sup>を生成しやすく、これがキャリアを補償する事、非極性面の(200)面ではこのような現象が起きない事を報告している。我々の実験結果はこのモデル[4,5]と矛盾しない。

図 2(c)に示すように移動度の値は TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜が TTO/glass 薄膜より系統的に 2-3 倍大きく、Ta 置換量が 1% (x=0.01)の組成において最高値 83 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>(キャリア濃度 2.7×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、抵抗率 2.8×10<sup>-4</sup> Ωcm)を得た。この非常に高い移動度はドーピングされた SnO<sub>2</sub> 薄膜では多結晶、エピタキシャル問わず過去最高の値[6]であり(図 2(c)インセット)、高移動度の酸化インジウム系透明導電膜に匹敵する[1]。この移動度は(200)優先成長と結晶粒径の増加に伴って、粒界散乱が減少した為と考えられる。また Ta 置換量が 2.5% (x=0.025)において最低の抵抗率 1.8×10<sup>-4</sup> Ωcm(キャリア濃度 5.7×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、移動度 60 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)を得た。これまで抵抗率 1×10<sup>-4</sup> Ωcm 台の SnO<sub>2</sub> 系透明導電膜の報告例は極めて少なく、本研究は抵抗率の観点でも過去最低の報告例の一つと言える。

最後に高移動度 TTO 薄膜の光学特性について述べる。図 3 は x=0.01,0.015 の TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜の透過スペクトル(ガラス基板込み)である。比較の為に同じ程度の抵抗率を

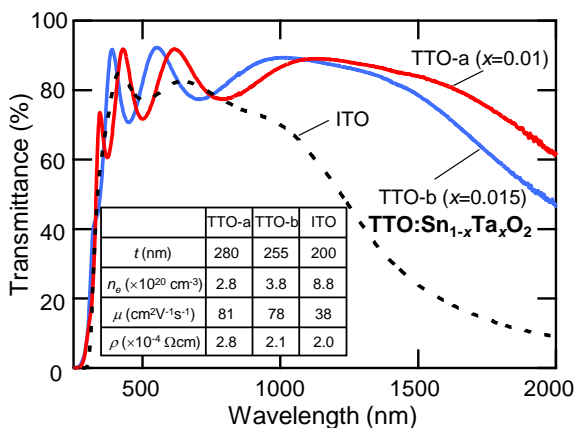


図3. 高移動度 TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜 (x=0.01, 0.015) と典型的な ITO の透過スペクトル。インセットはこれらの薄膜の輸送特性である。

示す典型的な Sn 置換 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO)の透過スペクトルを破線で示した。TTO 薄膜は 1000 nm 以上の近赤外領域まで透明性が保たれており、ITO が自由電子吸収の為に透過率が急激に落ちていることと対照的である。この事から TTO が ITO より透過率の高い範囲がはるかに広い事が分かる。これは TTO/TiO<sub>2</sub> 薄膜が高移動度、低キャリア濃度の為、近赤外領域の自由電子吸収が少ない為である。70%以上の透過率が x=0.01 では 400 から 1850 nm の範囲で、x=0.015 では 400 から 1640 nm の範囲で得られている。この結果から、シード層を用いた SnO<sub>2</sub>系透明導電膜が高効率太陽電池の電極として有望であると言える。

### 3. まとめと今後の展望

アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> シード層を用いてガラス基板上に高移動度 Ta 置換 SnO<sub>2</sub>(TTO)多結晶薄膜の作製に成功した。膜厚 10 nm の多結晶アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> シード層を用いると TTO の(200)優先成長が起こり、その結果、ガラス基板上に直接成膜した場合に比べて 30%のキャリア濃度の上昇と 2 倍以上の移動度の向上が得られた。もっとも高い移動度は 83 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (抵抗率 2.8×10<sup>-4</sup> Ωcm)であり、ドーピングした SnO<sub>2</sub> 薄膜としては過去最高の値が得られた。もっとも低い抵抗率は 1.8×10<sup>-4</sup> Ωcm (移動度 60 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)であった。

今後の展望としては、基礎研究の観点からは(200)優先成長のメカニズムを実験的に検証する事、さらに低キャリア濃度側の移動度の落ち込みを解消する事でより高移動度かつ低キャリア濃度を実現する事が考えられる。応用研究の観点からはスパッタ法、CVD 法等、大面積の成膜が可能な手法への展開が考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] S. Calnan and A. N. Tiwari: Thin Solid Films 518 (2010) 1839.  
 [2] N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. Hoang, S. Nakao, Y.

- Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: J. Appl. Phys. 105 (2009) 123702.  
 [3] S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: Thin Solid Films 518 3093 (2010).  
 [4] D. Belanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos, and J. I. Dickson: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1398.  
 [5] C. Agashe, M. G. Takwale, B. R. Marathe, and V. G. Bhide: J. Mater. Sci. 24 (1989) 2628.  
 [6] 透明導電膜の技術 (オーム社, 2006)

# ルチル固溶体シード層を用いた

## 高移動度 W:SnO<sub>2</sub> 透明導電薄膜の作製

中尾 祥一郎

### 1. はじめに

太陽電池の変換効率向上は言うまでもなく低炭素社会づくりの本命である。本研究では、赤外領域まで透明な透明導電体を開発し、変換効率の向上に貢献する事を目的とした。太陽電池の変換効率向上には、太陽光の近赤外領域の有効利用が鍵を握っている。実際、タンデム型薄膜シリコン太陽電池などに代表されるように、研究開発のトレンドも近赤外光の有効利用へと向かっている。ここで、太陽電池の電極として利用される透明導電体が大きくクローズアップされており、同材料には、赤外領域での高い透明性が求められている。赤外透明性を達成するには、電子濃度を低く抑えるのと同時に、それを補う移動度の向上が不可欠である[1,2]。

以上のような状況のもと、我々は極最近、TiO<sub>2</sub> をシード層(テンプレート)とすることで SnO<sub>2</sub> 系透明導電体の移動度が2倍以上向上することを見出した[3,4,5]。本研究では、上記の技術を発展させ、TiO<sub>2</sub> と NbO<sub>2</sub> の混晶化による格子マッチングの向上、酸化物より格子マッチングの良いフッ化物のシード層探索、を行うことで、さらなる移動度の向上および高赤外透明性を目指した。次世代太陽電池用電極に要求されるスペックとしてシート抵抗 10 Ω/square、波長 1400 nm までの吸収率を 5 %以下であり、これを満たす透明導電膜の物性としてキャリア濃度 1×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>、移動度 80 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>が必要であると言われている[2]。実用的な成膜方法に移行する際のマージンを考え移動度を 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>を得ることを目標とした。

### 2. 実験と結果

#### 2.1 実験

薄膜作製にはパルスレーザー堆積(PLD)法を用いた。本研究のように探索的な研究においては薄膜組成および作製条件を幅広い条件で制御できる PLD 法は非常に有力である。

酸化物シード層としては、SnO<sub>2</sub> と同じルチル型構造を持つルチル Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体(x = 0 - 1)を用いた。本系は全固溶系であり、格子定数が連続的に変化することが知られている。x は最適組成付近において 0.05 刻みで、その組成依存性を調べることで最適条件を求めた。

フッ化物シード層としては MgF<sub>2</sub> を選択し、MgF<sub>2</sub> ペレット(フルウチ化学、真空蒸着用)をターゲットとして用いて薄膜作製を試みた。SnO<sub>2</sub> 透明導電体はドーパントとして Ta もしくは W を 0.3 - 1 at.% ドープされた物を選択した。無アルカリガラス基板(コーニング 17237)上にシード層(10 nm)を作製した後、基板温度 600℃、酸素分圧 5 mTorr の条件で SnO<sub>2</sub> 薄膜を作製した。典型的な膜厚は 150 nm 程度である。得られた薄膜の輸送特性はホールバール形状の試料を 6 端子法を用いて評価した。結晶構造は X 線回折法(XRD)によって評価した。光学特性は紫外可視近赤外分光光度計(日本分光 V-570)およびフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光 FTIR-6100)を用いて透過率 T と反射率 R および吸収率 A(=1-T·R)を求めた。光学特性評価にはシート抵抗 10 Ω/square 以下を満たす膜厚(330 nm)の試料を用いた

#### 2.2 結果と考察

図 1 に W0.6% ドープ SnO<sub>2</sub> 薄膜の抵抗率のシード層の組成依存性を示す。エンドメンバーである TiO<sub>2</sub> および NbO<sub>2</sub> シード上では 10<sup>-4</sup> Ωcm 後半の抵抗率が得られた。この値はガラス基板上での 1.4×10<sup>-3</sup> Ωcm の半分程度の値であり、これまでの我々の報告とほぼ一致する[3]。シード層の固溶が進行するにつれ、NbO<sub>2</sub> 側では比較的緩やかな、TiO<sub>2</sub> 側では急激な抵抗率の減少が見られた。SnO<sub>2</sub> との格子マッチングは NbO<sub>2</sub> の方が TiO<sub>2</sub> より良いことからこの振る舞いは自然に理解できる。さらに a 軸長が SnO<sub>2</sub> とほぼ整合する、x ~ 0.5 において急激な抵抗率の減少が見られ x = 0.45 において、最低の抵抗率 3.2×10<sup>-4</sup> Ωcm が得られた。この時のキャリア濃度および移動度は 1.4×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> および 136 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> であり、数値目標とした 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を大きく超える薄膜を得ることに成功した。この値は、SnO<sub>2</sub> 薄膜の移動度としては過去最高の値である。XRD の結果、殆どの組成でルチル構造の安定表面に相当する(110)成長である一方で、x ~ 0.5 の付近のみで(001)成長が見られた。(001)成長は格子整合する a 軸のみを面内に向ける成長でありエネルギー的に有利な事が予想できる。また複数の W ドープ量、シード層組成で移動度 100 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 以上が得られた。その一方で、Ta ドープ試料においては、移動度は固溶に伴って改善はするもの

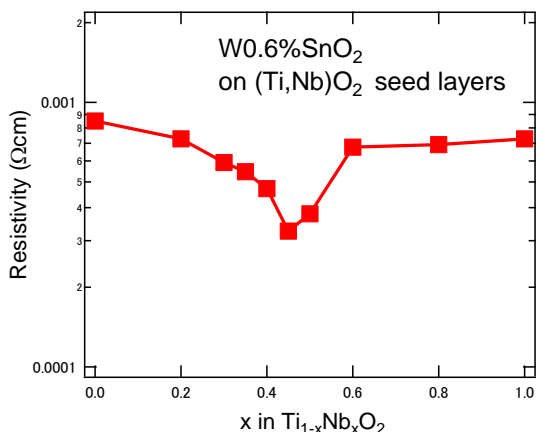


図 1 抵抗率のシード層組成依存性

の  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える薄膜は今の所、得られていない。粒界散乱は、粒界に存在ダングリングボンドにキャリアがトラップされ、粒界のポテンシャルが上昇することによって発生する。その為(110)成長と(001)成長で粒界のダングリングボンド密度が異なること、粒界に偏析した W がダングリングボンドを終端している可能性が示唆される。

図 2 に得られた輸送特性を、我々の Ta ドープ、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  シード層試料[4]および過去の文献[6]の報告例と比較する。我々のこれまでの報告例では、低キャリア濃度側で移動度が落ち込む振る舞いが見られ、本研究の数値目標であるキャリア濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  に付近においては  $< 70 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。今回の研究において実に 2 倍の移動度の向上が達成されている。

得られた高移動度薄膜の光学特性を図 3 に示す。低キャリア濃度、高移動度の為、シート抵抗  $10 \text{ } \Omega/\text{square}$  以下を満たす膜厚(330 nm)においても透明度は非常に高い。波長  $1400 \text{ nm}$  における吸収率は 3.5%以下、波長  $2450 \text{ nm}$  まで透過率 70%以上であった。以上のことから赤外まで高い透明性が実証された。

最後にルチル( $\text{Ti,Nb}$ ) $\text{O}_2$  固溶体シード以外の研究結果について簡単に報告する。フッ化物シード層は  $\text{NiF}_2$  に関しては高温焼成が不可能でありターゲット作製を断念した。 $\text{MgF}_2$  に関しては PLD ではパーティクルや不純物  $\text{MgO}$  相の多く含まれ良質な薄膜の作製が困難であった。以上の結果からフッ化物シード層は成膜方法、ターゲット作製方法両面から大きく変更する必要がある事が分かった。成膜方法としては例えば真空蒸着などが考えられるが、成膜装置の改造、成膜ノウハウの蓄積等から始める必要がある。しかしながら  $\text{MgF}_2$  は透明性、屈折率のマッチングの観点からルチル( $\text{Ti,Nb}$ ) $\text{O}_2$  固溶体より有利である為、今後も検討に値すると考えられる。

### 3. まとめと今後の展望

$\text{TiO}_2$  と  $\text{NbO}_2$  の混晶シード層によって低キャリア濃度での移動度の減少が解消された。またドーパントとして粒界散乱の影響が少ないタングステンを用いることで移動度がさらに向上した。最適条件において移動度 136

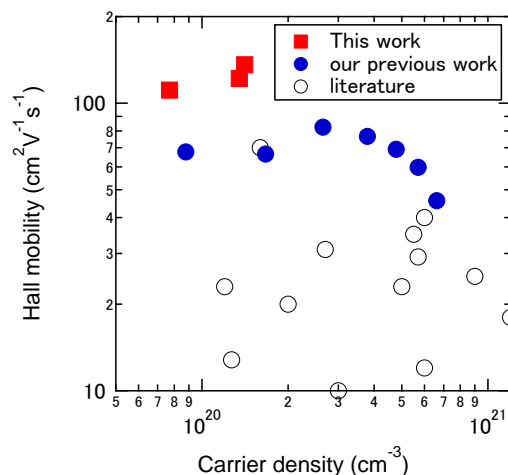


図 2 輸送特性の比較

$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  (キャリア濃度  $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) を得ることに成功した。太陽電池電極に必要な低シート抵抗 ( $10 \text{ } \Omega/\text{square}$ ) において波長  $1400 \text{ nm}$  における吸収率 3.5%、波長  $2450 \text{ nm}$  まで透過率 70%以上の赤外まで高い透明性を示す  $\text{SnO}_2$  薄膜の作製に成功した。

今回の成果を真に社会の役に立てるには、基礎研究用の成膜法である PLD 法から実用的な成膜方法、例えばスパッタ法に展開する必要がある。早急にスパッタ法での検証に取り組みたいと考える。既にアナターゼ  $\text{TiO}_2$  シード層を用いた薄膜においては PLD 法で基板温度  $600$  度の場合  $83 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [4]、スパッタ法で基板温度  $480$  度の場合、 $49 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  という結果[7]が得られている。今回のルチル( $\text{Ti,Nb}$ ) $\text{O}_2$  固溶体シードでも同程度の特性が得られるとすると、スパッタ法でも目標値である  $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  がクリアできると期待できる。

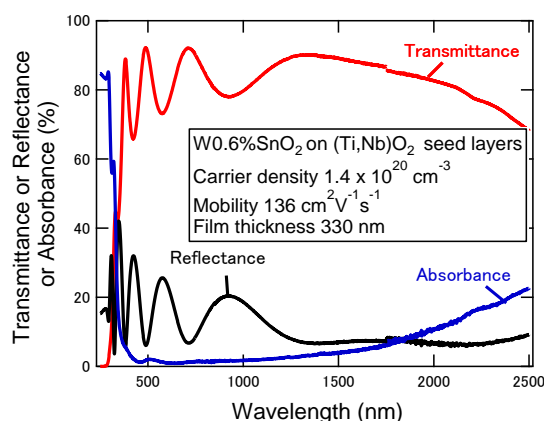


図 3 高移動度 W:SnO<sub>2</sub> の光学特性

#### 【参考文献】

- [1] S. Calnan and A. N. Tiwari: Thin Solid Films 518 (2010) 1839.
- [2] 尾山卓司, 表面技術 60, 616 (2009).
- [3] S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada

- and T. Hasegawa: *Thin Solid Films* 518 3093 (2010).
- [4] S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Express* 3 031102 (2010).
- [5] S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: *Phys. Status Solidi C* 8 543 (2011).
- [6] 透明導電膜の技術 (オーム社,2006)
- [7] N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, and T. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 108002 (2010).



# 非晶質 SnO<sub>2</sub> 薄膜におけるキャリア生成機構：Ta 置換効果

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

非加熱の基板上に作製される非晶質の透明導電膜は例えばプラスチック基板に適合可能、プロセスコストが低い、表面の平坦性が非常に良い等の理由から注目を浴びてきた。しかしながらこれまでの研究は酸化インジウム系に集中してきた。

今回、我々は酸化インジウム系に比べて、コストや安全性の面で優秀である酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)に着目した。SnO<sub>2</sub>は酸化インジウム、酸化亜鉛と並んでもっと良く研究されている物質であるが、非晶質 SnO<sub>2</sub> 薄膜の研究は極めて限られていた。これは SnO<sub>2</sub> 薄膜の作製に広く用いられている化学気相輸送法においては、反応温度が結晶化温度より高く、通常、結晶質の膜が得られる為である。また物理気相輸送法においてはスパッタ法が主として用いられてきたが、この場合は基板加熱無しでも結晶質の薄膜が得られていた。この理由として酸素負イオンや、反跳アルゴンといった高エネルギー粒子の入射によるイオンアシストの効果に加えて、ターゲットからの熱輻射、二次電子によるジュール加熱といった意図しない基板加熱の効果が考えられている。非常に限られた研究において[1,2]、非晶質 SnO<sub>2</sub> 薄膜が作製され、その輸送特性が調べられている。しかしながらカチオン置換のキャリアドーピングの有効性など、基本的な問題も明らかになってはいない。そこで、非晶質 SnO<sub>2</sub> 薄膜の特性を Ta 置換効果を中心に詳細に調べた。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

薄膜作製は KrF エキシマレーザー(波長: 248 nm、繰り返し周波数: 2 Hz、レーザーフルエンス: 1-2 Jcm<sup>-2</sup>)を光源としたパルスレーザー蒸着法によって行った。ターゲットには SnO<sub>2</sub>(3N)および Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(3N)粉末を原料とする、焼結体ペレットを用いた。基板は無アルカリガラスもしくは熔融石英を用いた。非晶質薄膜作製の為に基板の加熱は行わず、薄膜作成中の温度上昇は 50 度以下である事をサーモパイルによって確認した。酸素分圧は酸素未導入から 1 × 10<sup>-1</sup> Torr まで変化させた。本研究で用いた SnO<sub>2</sub> 薄膜の典型的な膜厚は 100-160 nm である。結晶構造は X 線回折(XRD)によって、表面モフォロジーは原子間力顕微鏡(AFM)によって、それぞれ評価した。輸送特性はホールパー形状の試料に対して 4 端子の抵抗率およびホール効果測定によって求めた。光学特性は以下の通りにして求めた。紫外可視近赤外分光光度計によって、波長 220-2200 nm

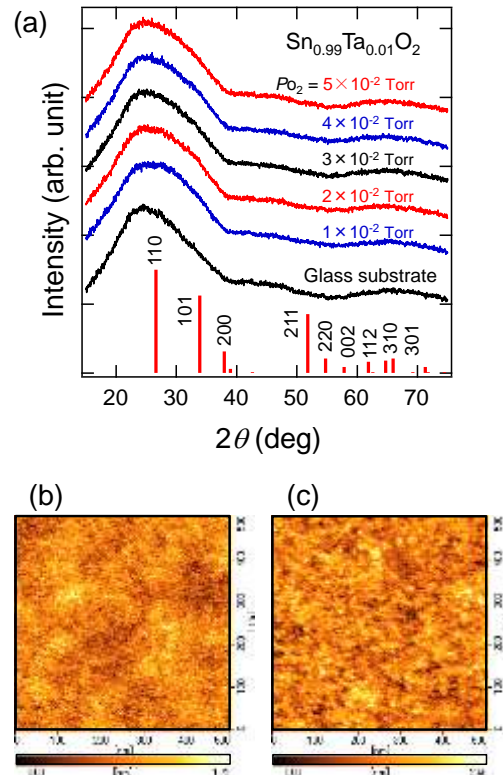


図 1 (a) 様々な成膜酸素分圧で作製した Sn<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターン (b) 低成膜酸素分圧 (5 × 10<sup>-3</sup> Torr) および (c) 高成膜酸素分圧 (2.5 × 10<sup>-2</sup> Torr) で作製された Sn<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の AFM 像

の範囲で透過率( $T$ )および反射率( $R$ )を実測した。吸収率( $A$ )は  $A = 1 - T - R$  として、吸収係数( $\alpha$ )は膜厚を  $d$  として  $\alpha = 1/d \times \ln[(1 - R)/T]$  によって計算した。基板からの吸収の影響を排除する為に、光学測定には熔融石英基板上に成膜した試料を用いた。

### 2.2 結果と考察

最初に、非晶質薄膜の成膜酸素分圧依存性を調べた。図 1(a)に様々な成膜酸素分圧で作製した Sn<sub>0.99</sub>Ta<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の XRD パターンを示す。ガラス基板のハローパターンに

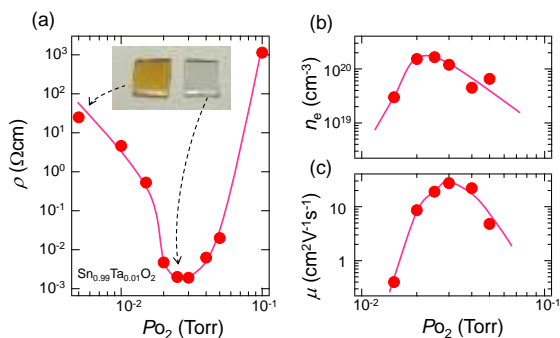


図 2 非晶質  $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$  薄膜の輸送特性[(a) 抵抗率、(b) キャリア濃度、(c) 移動度]の成膜酸素分圧依存性

対応するブロードなバックグラウンド以外にピーク構造は見られず、得られた薄膜が非晶質である事が分かる。本研究においては、Ta 置換量、成膜酸素分圧によらず全て非晶質であった。図 1(b)および 1(c)は酸素不足領域( $5 \times 10^{-3}$  Torr)および酸素最適領域( $2.5 \times 10^{-2}$  Torr)で作製された  $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$  薄膜の AFM 像である。非晶質薄膜に特徴的な非常に平坦な表面であり、その自乗平均粗さは酸素不足領域で  $2.6 \times 10^{-1}$  nm、酸素最適領域で  $3.7 \times 10^{-1}$  nm であった。酸素分圧の増加によって表面の粗さが若干増加する事は、例えば斜影効果(プロセスガスによって蒸着粒子が散乱されて、斜め入射成分が増加する事により、基板の凹凸が増強される効果)によって説明出来る。

次いで、非晶質  $\text{Sn}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_2$  薄膜の輸送特性を調べた。図 2 に示す通り、酸素不足領域で作製した薄膜は非常に高い抵抗率を示す絶縁膜であり、黄色の外観をしている。同様の黄色絶縁膜はスパッタ等の様々な物理気相輸送法で作製されている。n 型の氧化物半導体においては酸素不足領域では一般的には酸素欠損によりキャリア濃度の上昇が見られるが、 $\text{SnO}_2$  においては p 型伝導の  $\text{SnO}$  の形成がされるため、このような n 型キャリアの減少による絶縁性の薄膜が形成されると考えられる。酸素分圧の上昇に伴って、薄膜は透明化し、n 型伝導の透明導電膜が得られる。もっとも低い抵抗率は酸素分圧  $3 \times 10^{-2}$  Torr で得られた  $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  であり、この時キャリア濃度と移動度はそれぞれ  $1.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  と  $27 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。また最大のキャリア濃度は少し低酸素分圧側である  $2.5 \times 10^{-2}$  Torr で得られた  $1.7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  であった。これらの輸送特性の値は、過去の先行研究の文献値[1,2]とよく一致している。ここで得られた移動度  $27 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  は、低基板温度で作製された多結晶  $\text{SnO}_2$  薄膜の移動度が  $10\text{-}40 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  である事を考えると非常に高いと言える。また非晶質酸化インジウム系の移動度  $40 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  とも遜色ない。その一方、キャリア濃度は非晶質酸化インジウム系の上限  $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の 1/3 程度になっており、キャリア濃度が導電性をあげる上でのネックになっている。

次いで成膜酸素分圧を  $2.5 \times 10^{-2}$  Torr に固定して、Ta 置換量を変化させ、その輸送特性を調べた(図 3)。なお

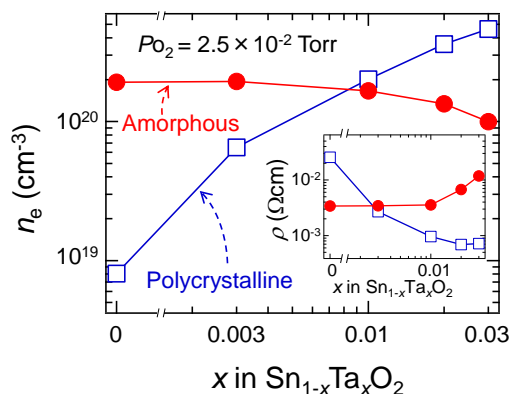


図 3 非晶質  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  薄膜のキャリア濃度および抵抗率(インセット)の Ta 置換量依存性。四角は加熱ガラス基板上に作製した多結晶  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  薄膜の値。

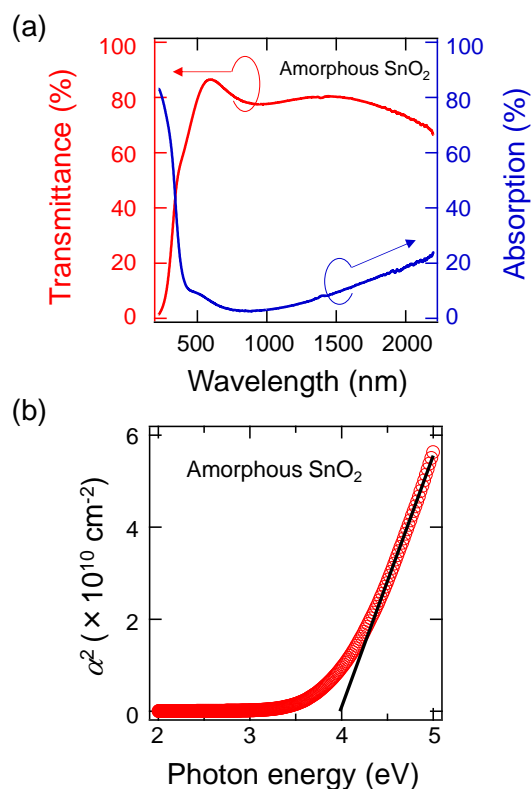


図 4 非晶質  $\text{SnO}_2$  薄膜(抵抗率  $1.9 \times 10^{-3} \cdot \text{cm}$ )の (a) 透過率と吸収率 (b) 吸収係数

比較の為に、高基板温度(600 度)でガラス基板上に成膜した多結晶  $\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  薄膜の結果[3]も示した。多結晶薄膜においては Ta 置換量  $x$  に比例してキャリア濃度が増加する一方、非晶質薄膜においては  $x$  の増加にもかかわらずキャリア濃度はほぼ一定、もしくは微減するという非常に対照的な振る舞いが観察された。非晶質酸化インジウム系においては、このようなカチオン置換がキャリア生成に寄与しないことが広く知られており、酸素欠損のみがドナーと

して働く事の証拠であると考えられている。同様に非晶質 SnO<sub>2</sub> もドーパされたカチオン(本研究では Ta)ではなく酸素欠損がドナーとして働いている事が考えられる。SnO<sub>2</sub> は酸素欠損量が多い場合は p 型の SnO が生成する為、酸化インジウムに比べてキャリア濃度の上限が低くなると理解できる。

最後に非晶質 SnO<sub>2</sub> の透明導電体としての実力を評価するために、光学特性を調べた。図 4(a)は抵抗率  $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 、キャリア濃度  $2.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  の非晶質 SnO<sub>2</sub> 薄膜の透過率と吸収率である。吸収率には長波長側において自由電子吸収を示す、波長とともに増加する吸収率の増加が観測されている。一方、短波長領域では非晶質に特徴的なギャップ内吸収が見られる。これらの吸収のロスがあるものの可視光(400-800 nm)の範囲での平均の透過率は 80%で比較的高い値を示した。非晶質酸化物薄膜のバンドギャップの評価には幾つかの手法が存在するが、本研究においては、非晶質酸化インジウム系や、非晶質 SnO<sub>2</sub> の先行研究において採用されている  $\alpha^2$  を光子のエネルギーに対してプロットする方法(図 5(a))を用いた。得られたプロットの直線部分の x 軸への切片から光学バンドギャップ 4.0 eV が得られた。この値は非晶質酸化インジウム系の値(3.1-3.4 eV)より大きく、酸化スズ系が酸化インジウム系より優れている点の一つである。

### 3 . まとめと今後の展開

以上をまとめると、パルスレーザー蒸着法を用いて、非晶質酸化スズ透明導電膜の特性を調べた。成膜酸素分圧の最適化により過去の報告との同等の可視光透過率 80%、抵抗率  $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  を得た。非晶質状態においては Ta 置換がキャリアドーピングして働かないことを見出し、酸素欠損由来のキャリア生成を裏付けた。

今後の展開としては、酸化インジウム系に比べて、光学特性や導電性の面では劣るものの、化学的安定性では優れている面を活かす応用が期待出来る。

#### 【参考文献】

1. L. Kaplan *et al.*, Thin Solid Films **253**, 1 (1994).
2. I. H. Kim *et al.*, Thin Solid Films **515**, 2475 (2006).
3. S. Nakao *et al.*, Appl. Phys. Express **3**, 031102 (2010).

# 歪を誘起する基板上的 Nb:SnO<sub>2</sub> 薄膜のキャリア量増大

中尾 祥一郎

## 1. はじめに

ドーパされた SnO<sub>2</sub> 薄膜は太陽電池電極や熱線反射ガラス等で広く使われ、持続可能社会を縁の下で支える重要な物質である。有効なドーパントの探索と、それに適した薄膜の作成方法は、基礎研究の観点からも応用研究の観点からも重要であり、これまで盛んに研究されてきた。例えば F ドープが最もよく使われるドーパントであるが、化学気相成長法(CVD)によって  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  程度の低い抵抗率が得られている一方、物理気相成長法(PVD)であるパルスレーザー蒸着法(PLD)法では、やや高い抵抗率  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  しか得られていない。その一方、Ta ドープでは CVD,PVD とともに  $3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  以下の低抵抗率が得られている。このように Ta は、非常に有効なドーパントであるが、希少金属という欠点があり、より資源的に豊富なドーパントで同様の特性を達成することが望ましい。

Nb は Ta の同族元素であり、物理的・化学的性質は非常に似通っている。実際、第一原理計算<sup>1)</sup>からは Ta と同様に Nb も高い活性化率でキャリアを放出する良いドーパントである事が予想されている。理論的な予想に反して、実験的<sup>2)</sup>には Nb:SnO<sub>2</sub> 薄膜のキャリア濃度は  $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  と低く矛盾がある。また低キャリア濃度を反映して抵抗率も  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  台の高いものしか得られていなかった。Ta がほぼ活性化率 100% の非常に良いドーパントである事と対照的であった。 $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度のキャリア濃度であれば酸素欠損の意図しない欠陥からの寄与でも説明できることから、Nb がキャリアを放出しドーパントとして働いているかどうかはこれまで不明のままであった。今回、我々は幾つかの単結晶基板やシード層付きのガラス基板、通常のガラス基板の上に Nb:SnO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その輸送特性と膜構造を調べた。その結果、基板から誘起された歪がキャリア生成に大きな影響を持っていることが分かった。面内引張歪をもたらす基板においては Nb は 65% 程度と F と同程度の高い活性化率の良いドーパントとして振る舞う事が分かった。またキャリア濃度の温度依存性を調べた結果、低いキャリア濃度の試料は、熱活性型の振る舞いを示すことがわかった。

## 2. 実験と結果

### 2.1 実験

Sn<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (NTO, x=0-0.05) 薄膜は、KrF エキシマレーザー(フルエンス 1-2 J/cm<sup>2</sup>, 繰り返し周波数 2Hz)を用

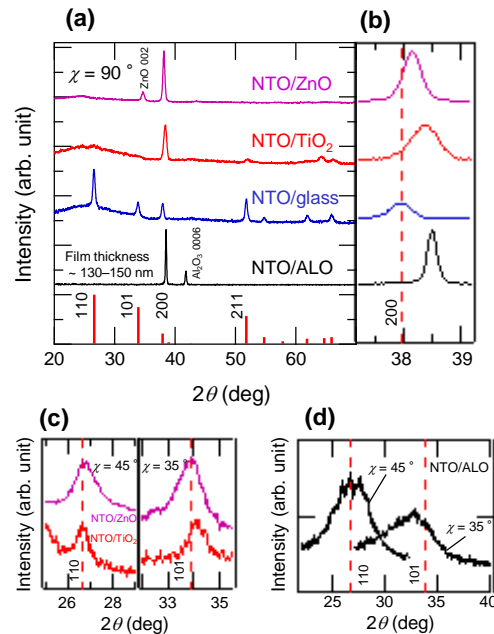


図 1. 様々な基板上的 NTO 薄膜の XRD パターン

いたパルスレーザー蒸着(PLD)法によって作製した。<sup>3)</sup>酸素分圧  $5 \times 10^{-3} \text{Torr}$ 、基板温度  $600^\circ\text{C}$  とした。典型的な膜厚は  $130 \pm 20 \text{nm}$  であった。基板には無アルカリガラス基板(コーニング 17237)、30nm の ZnO シード層付きガラス基板、10nm のアナターゼ TiO<sub>2</sub> シード層付きガラス基板、c 面サファイア単結晶基板を用いた。アナターゼ TiO<sub>2</sub> シード層の作製条件は既報の通り、ZnO シード層の作製条件は基板非加熱、酸素分圧  $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$  である。薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)、抵抗率、キャリア濃度、移動度は 6 端子法を用いて、ホールバー形状試料を用いて測定した。

### 2.2 結果と考察

図 1 は NTO(x=0.01) 薄膜の XRD パターンの比較である。以後、ガラス上薄膜を NTO/glass、ZnO シード層付きガラス基板上薄膜を NTO/ZnO、アナターゼ TiO<sub>2</sub> シード層付きガラス基板上薄膜を NTO/TiO<sub>2</sub>、c 面サファイア単結晶基板上薄膜を NTO/ALO と略す。図 1 から明らかのように NTO/glass はバルクのパターンに酷似しており、ランダム配向多結晶である事が分かる。その一方に NTO/ALO は既報と同じく(100)配向のエピタキシャル薄

表 1 様々な NTO 薄膜の格子定数とキャリア濃度

Sample	Crystal	Lattice parameters				$n_e$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
		$a_{\perp}$ (nm)	$a_{//}$ (nm)	$c_{//}$ (nm)	$a_{//} \times c_{//}$ ( $\text{nm}^2$ )	
文献値	Bulk	0.4738		0.3187	0.1510	-
NTO/A LO	(100) epi	0.4667	(0.452)	(0.339)	(0.153)	$1.8 \times 10^{20}$
NTO/gl ass	random poly	0.4730		0.3181	0.1504	$5.3 \times 10^{19}$
NTO/Ti O <sub>2</sub>	(100) poly	0.4687	0.4797	0.3176	0.1523	$1.9 \times 10^{20}$
NTO/Z nO	(100) poly	0.4708	0.4716	0.3193	0.1505	$8.2 \times 10^{19}$

膜である。NTO/ZnO、NTO/TiO<sub>2</sub> は両方共に面内はランダムな(100)配向多結晶薄膜である。図 1(b)の拡大図に示した通り(200)のピークは NTO/TiO<sub>2</sub>、NTO/ALO 両方において明瞭にバルクの位置より広角側にシフトしており、面内の歪が存在する事を強く示唆している。その一方、アモルファスの基板上的 NTO/glass ではピークのシフトは全く観測されず、エピタキシャル歪が存在しない事を示している。

面内の格子定数は図 1(c)(d)に示す通り、様々な $\chi$ における XRD 測定によって求められた。表 1 に面直の  $a$  軸長  $a_{\perp}$ 、面内の  $a$  軸長  $a_{//}$ 、 $c$  軸長  $c_{//}$ 、および面内の面積  $a_{//} \times c_{//}$  をキャリア濃度  $n_e$  と共にまとめた。NTO/TiO<sub>2</sub> はバルクや NTO/glass より大きな  $a_{//} \times c_{//}$  の値を示し、NTO/TiO<sub>2</sub> が実際に面内引っ張り歪のもとで成長している事を示している。残念ながら、NTO/ALO においては面内のピークが非常にブロードなため正確に  $a_{//} \times c_{//}$  を決定することは不可能であった。しかしながら、面直  $a_{\perp}$  が縮んでいることを考えれば、NTO/TiO<sub>2</sub> と同様に面内引っ張り歪に晒されていると考えるのは合理的である。その一方、NTO/ZnO は面内歪はあまり顕著ではない。

次に、輸送特性について議論したい。表 1 に示した通り、NTO/ZnO と NTO/glass は、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下の低い  $n_e$  であるのに対し NTO/TiO<sub>2</sub> と NTO/ALO は  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の高い  $n_e$  を示す。この高いキャリア濃度が大きな抵抗率の減少を持たすが、これについては後ほど詳細に示す。この特筆すべきキャリア濃度の増大は先程示した基板からの歪に関わっているように見える。この仮説を検証するために、 $n_e$  と格子定数の膜厚依存性を調べた(図 2)。NTO/glass はバルクの SnO<sub>2</sub> の格子定数に近く、 $n_e$  は全ての膜厚の範囲で  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度であり、アモルファス基板から歪を受けていない事が示唆される。一方 NTO/ALO の  $a_{\perp}$  もまた膜厚に依存しないが、明らかに NTO/glass より小さい。これは少なくとも膜厚 500 nm までエピタキシ

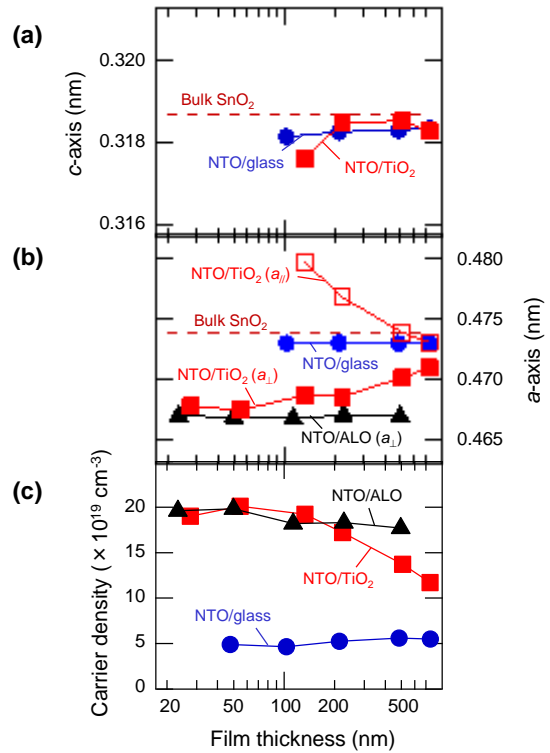


図 2. NTO 薄膜の格子定数とキャリア濃度の膜厚依存性

ヤル歪が緩和していない事を示唆している。NTO/ALO の  $n_e$  はわずかに膜厚の増加とともに減少するが、それでも  $1.8\text{-}2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の高い値を示す。これらの振る舞いと対照的に NTO/TiO<sub>2</sub> は、膜厚の増加と共に  $a_{\perp}$  の増加と  $a_{//}$  の減少が見られ、しかもその値は NTO/glass の  $a$  に漸近する。NTO/TiO<sub>2</sub> の基板歪は僅か 10 nm のシード層によってもたらされているため、膜厚の増加と共に緩和するのだと考えられる。注目すべきことは、 $n_e$  が膜厚の緩和と共に減少しており、基板歪に由来するキャリアの生成を支持している。

次に、輸送特性の詳細について述べる。図 3(a)-(c)は NTO/glass、NTO/TiO<sub>2</sub>、NTO/ALO の室温での輸送特性の Nb 濃度依存性を示した物である。NTO/glass は過去の報告と同様に  $10^{-3} \Omega\text{cm}$  台の高い値になっている。その一方で、NTO/TiO<sub>2</sub> と NTO/ALO では  $10^{-4} \Omega\text{cm}$  台の低い抵抗率が得られている。特に NTO/TiO<sub>2</sub> においては Nb 濃度が 1-2% のドーブ量で  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  が得られており、これは同じ成膜方法で作製した F ドープや Sb ドープの薄膜と同じ程度の抵抗率である。これらの低抵抗化の起源は図 3(b)にあるように大幅なキャリア濃度の増加である。NTO/glass のキャリア濃度は過去の報告と同様、Nb 濃度に対してベル型となり、しかもその最高値は  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度である。その一方、NTO/TiO<sub>2</sub> と NTO/ALO では Nb のドーブに対してキャリア濃度は単調に増加し、最大で  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  が得られている。特に活性化率が 1% 以下の低ドーブ領域においては 65% 以上と高い値になっており、典型的なドーパントであるフッ素の活性化率(70%)と同等

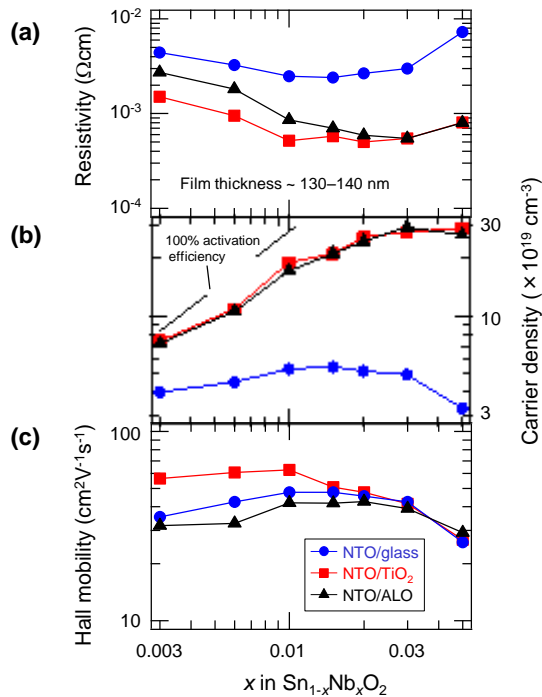


図 3. NTO 薄膜の輸送特性の Nb 濃度依存性

である。以上の事実から、Nb は  $\text{SnO}_2$  に対して有効なドーパントと言える。

最後に NTO/glass の低いキャリア濃度の起源について議論する。図 4(a)は NTO/glass および NTO/TiO<sub>2</sub> のキャリア濃度の温度依存性である。キャリア濃度の温度依存性は基板の種類によって大きな違いを示す。NTO/TiO<sub>2</sub> は縮退半導体に特有の温度に依存しない振る舞いを示す一方、NTO/glass は熱活性型の振る舞いを示す。NTO/glass の温度依存性を次の経験的な式でフィッティングを行った。

$$n_c(T) = n_0 + m_1 \exp[-E_1/(k_B T)] + m_2 \exp[-E_2/(k_B T)]$$

ここで  $n_0$  は縮退キャリアのキャリア濃度、 $m_1$  および  $m_2$  は熱活性型のドナー濃度、 $E_1$  および  $E_2$  はその活性化エネルギーである。フィッティングの結果は非常に良好であり、得られたパラメータを図 4(b)(c)に示した。なお比較の為に NTO/TiO<sub>2</sub> のキャリア濃度も示している。特筆すべき点は、より大きな活性化エネルギーを持つドナー濃度  $m_2$  が NTO/TiO<sub>2</sub> のキャリア濃度と非常に良く一致し、ドーパした Nb の濃度に対して比例するという事である。この事実は、ドーパされた Nb が NTO/glass に対しては、伝導体の下端に潜り込まず、50meV 低い場所に位置することを示唆する。またこのような高い濃度の不純物量は酸素欠損や原料由来の不純物(例えば Sb)などからでは達成不可能だと考えられるが、実際、Nb を置換しない  $\text{SnO}_2$  薄膜の

それは、キャリア濃度の温度依存性から見積もると高々  $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度である。それ故、 $m_2$  は Nb 由来であると結論付ける事が出来る。その活性化エネルギーは Nb 濃度に依存せず常に室温のそれより大きい 50meV 程であり、その結果室温では殆ど活性化されない。以上の事が

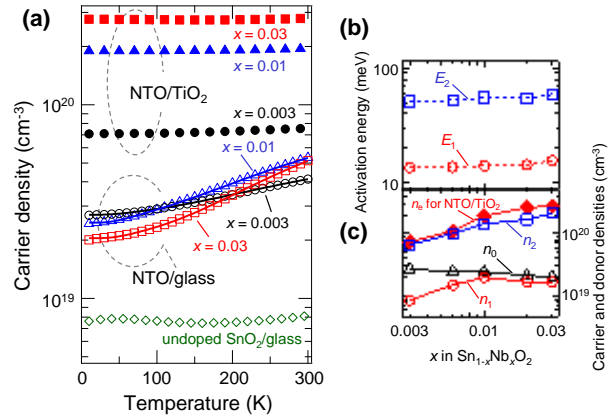


図 4. NTO 薄膜のキャリア濃度の温度依存性

NTO/glass が NTO/TiO<sub>2</sub> や NTO/ALO よりキャリア濃度が低い事の起源となっている。

今の所、なぜこのような劇的な変化が基板歪によって引き起こされるのかは明らかではない。一つの可能性としては、引張歪が掛ると、キャリア生成に有利な格子位置に Nb が入る等、考えられ、更なる研究が必要である。

### 3. まとめと今後の展望

以上、NTO 薄膜のキャリア生成に与える歪の影響を調べた。引張歪を誘起する基板上に成長させた NTO 薄膜では最高で  $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  もの高いキャリア濃度が生成される。その一方で、歪の無いガラス基板上 NTO 薄膜は、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度にキャリア濃度が抑制されるが、これは Nb のドナー準位が 50meV と深い為である。以上の結果から基板由来の歪をキャリア生成のコントロールに用いるという、これまでの透明導電膜の研究には無かった手法の有用性が示された。

今後の展望としては、歪に由来するキャリアの生成の機構は依然として不明であり、第一原理計算等との比較からその解明が望まれる。その際、成長中に歪が掛かっている事が原因で、例えばドーパントの格子位置が変わっているのか、格子位置はそのまま、歪によってバンド構造の変化が起きているのかが明らかになると思われる。また以上の事を実験的に検証することも重要であろう。具体的には電気抵抗率の圧力依存性の測定が有望であるが、薄膜試料に対しては実験的な困難がある。この対策として単結晶育成などが考えられる。

#### 【参考文献】

1. V. M. Zainullina: Physica B **391** (2007) 280.
2. N. Kikuchi, E. Kusano, E. Kishio, and A. Kinbara: Vacuum **66** (2002) 365.
3. S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa: Thin Solid Films **518** (2010) 3093.

# 高移動度エピタキシャル SnO<sub>2</sub> 薄膜の作製

福本 通孝・中尾 祥一郎

## 1. はじめに

近年、最先端の薄膜作製方法によって、バルク単結晶の移動度を超える高品質薄膜が報告されるようになった。その一つの良い例が酸化亜鉛[1]であり、パルスレーザー堆積(PLD)法によって室温で移動度  $400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える移動度が得られている。この値はバルク単結晶の値( $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )を大きく超えている。同様の高移動度は、プラズマアシスト MBE 法で作製された酸化インジウム[2]でも得られている。これらの高移動度化を可能にした要素技術としては高純度材料の使用、成長条件の最適化、そして格子整合する基板の採用である。

酸化スズは酸化亜鉛や酸化インジウムと同様によく知られている広ギャップ酸化半導体であり、透明電極、センサー、電界効果トランジスターなどに利用されている。酸化インジウムや酸化亜鉛ではバルク移動度を超える高移動度が達成されている一方、酸化スズではそのような報告は無い。もっとも高い移動度(室温)で  $110 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度が報告[3]されているが、これはバルク単結晶の値( $150\sim 260 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )[4]より明らかに低い値である。この差異は酸化亜鉛では SCAM や酸化亜鉛といった格子整合する基板が入手可能であり、また酸化インジウムは YSZ のような安価な基板と格子整合が比較的良好ののに対して、酸化スズではそのような適当な基板が無いことに起因する。

これまで酸化スズのエピタキシャル薄膜成長に使われる基板としてはコランダム構造を持つ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  もしくはルチル構造の  $\text{TiO}_2$  が広く使われてきた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は熱的、化学的に安定であり、高温での薄膜成長に適した基板である。その一方、酸化スズとは結晶構造が違うため、結晶性に問題が残る。実際、過去の r 面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上の酸化スズエピタキシャル成長[3]には非常に厚い自己バッファ層の挿入が移動度の向上には必須であった。その一方、 $\text{TiO}_2$  は酸化スズと同ルチル構造であるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  より高い結晶性を得ることが期待できるが、非常に大きい、即ち a 軸方向には-3.1%、c 軸方向には-7.7%の格子不整合が存在する。奥出ら[5]は、格子整合が最も良い(001)面を選択し、 $\text{SnO}_2$  エピタキシャル薄膜を作製した。しかしながら、自己バッファを作製してその移動度は  $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  に留まった。

これまでの研究は無置換もしくは透明導電膜応用を意識した重ドーブ領域が殆どあり、その中間領域の軽ドーブを丁寧に調べた研究は限られている。しかしながら、重ドーブ領域ではドーパントによる不純物散乱が、無置換領域では帯電した粒界や転移による散乱が輸送特性を支配し

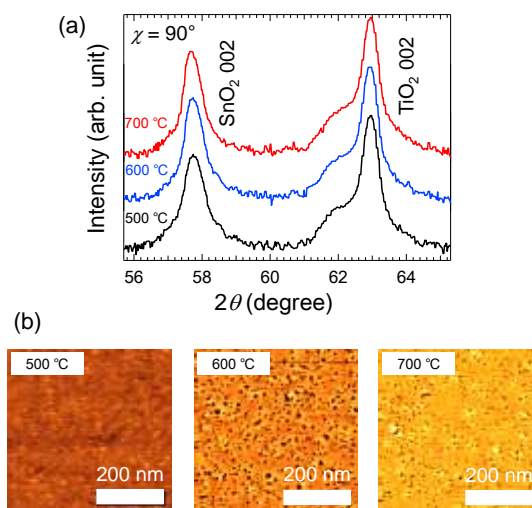


図. 1. TTO ( $x = 0.003$ ) 薄膜の (a) XRD パターンおよび (b) AFM 像

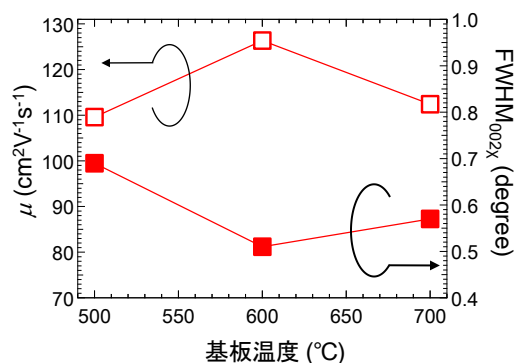


図. 2. TTO ( $x = 0.003$ ) 薄膜の移動度および結晶性の基板温度依存性

ており、仮に粒内で高移動度が実現していたとして隠されてしまう。しかしながら軽ドーブ領域では前者は勿論、後者も自由電子による遮蔽によってその影響が軽減される。今回、Ta を軽ドーブした  $\text{SnO}_2$ (TTO) 薄膜を作製し、その移動度を調べた。最適化した条件(キャリア濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )において移動度  $130 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が得られた。この値は  $\text{SnO}_2$  薄膜としては過去最高であり、また Sb ドープのバルク単結晶[6]も凌駕している。この結果は、 $\text{SnO}_2$  薄膜は少なくとも粒内ではバルク単結晶の移動度を凌駕する事

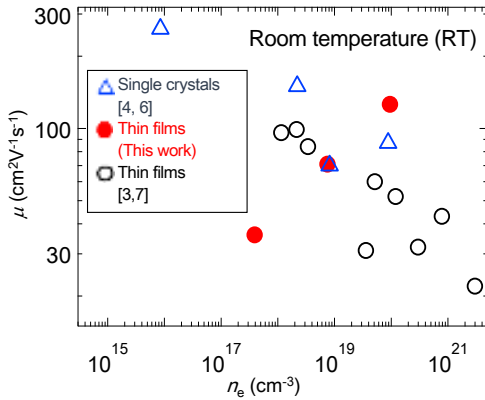


図 3. 室温における輸送特性の過去の研究との比較

が出来ることを示しており、粒界散乱や転移散乱の抑制をさらに最適化すれば完全にバルク単結晶を超える移動度を達成出来る可能性を示している。

## 2. 実験

$\text{Sn}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$  (TTO,  $x = 0.00003 \sim 0.003$ ) 薄膜は、KrF エキシマレーザー(フルエンス  $1\text{--}2 \text{ J/cm}^2$ 、繰り返し周波数  $2\text{Hz}$ )を用いた PLD 法によって作製した。基板には  $\text{TiO}_2(001)$ を用いた。酸素分圧は  $10\text{mTorr}$  に固定し、基板温度は  $500\text{--}700$  度の範囲で調べた。薄膜の結晶構造と結晶性は X 線回折(XRD)を用いて評価した。表面形状は原子間力顕微鏡(AFM)によって調べた。抵抗率、キャリア濃度、移動度は 6 端子法を用いて、ホールバー形状試料を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

図 1(a)に作製した  $x = 0.003$  の TTO 薄膜の XRD パターンを示す。全ての基板温度において不純物相を含まない 001 配向エピタキシャル薄膜が得られた。AFM 像(図 1(b))から得られた薄膜は表面にピットが存在し、過去の報告と同様  $\text{SnO}$  の再蒸発が起こりやすい条件で成長している事が分かる。以上の構造的な特徴は他の Ta ドープ量の薄膜でも確認された。

図 2 に  $x = 0.003$  の移動度と結晶性の基板温度依存性を示す。結晶性は 002 回折ピークの  $\chi$  方向の半値幅(Full width half maximum,  $\text{FWHM}_{200}$ )によって定義した。基板温度の上昇に伴って  $\text{FWHM}_{200}$  は一度減少し、高基板温度による結晶性の向上が確認出来る。しかしながら、結晶性は基板温度によって単調に向上する訳ではなく、最高温の  $700^\circ\text{C}$  では若干、悪化する。この原因は明らかではないが、基板からの Ti の拡散、あるいは  $\text{SnO}$  の再蒸発が何らかの影響を与えている可能性がある。移動度は  $\text{FWHM}_{200}$  の値とよく相関し、 $x = 0.003$  においては、移動度の支配要因が結晶性である事が示唆される。

図 3 に様々な  $x$  で得られた輸送特性と過去の報告[3-7]を比較する。もっとも低キャリア濃度の  $x = 0.00003$  においては移動度  $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (キャリア濃度  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )と過

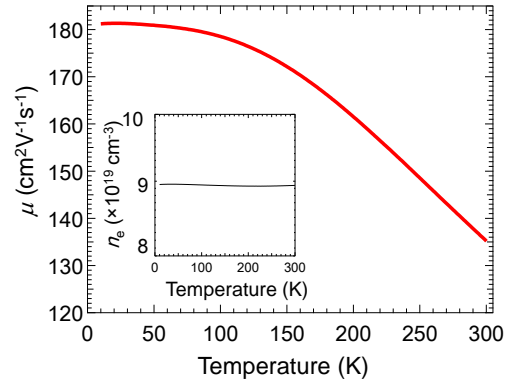


図 4. 最高移動度を示す TTO ( $x = 0.003$ ) 薄膜の移動度およびキャリア濃度の温度依存性

去の報告に極めて近い値が得られている。 $x$  の増加と共にキャリア濃度は単調に増加するがこれは Ta がドーピング効率が非常に高い良いドープドである事を裏付けている。キャリア濃度の増加と共に移動度は急激に上昇するが、これは低キャリア濃度で輸送特性を支配していた粒界散乱や転移散乱が抑制されている為と考えられる。 $x = 0.003$  において移動度は  $130 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (キャリア濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )にも達した。この値は薄膜の過去の全ての値を超える物となっている。また注目すべきことは同程度のキャリア濃度を持つ Sb ドープのバルク単結晶の移動度を大きく凌駕している事である。この結果は、粒内の結晶性による移動度の抑制は  $\text{SnO}_2$  薄膜はバルク単結晶を超える事が出来ており、もし粒界散乱や転移散乱を抑制しつつ、Ta 置換量を減少する事が出来れば  $\text{ZnO}$  や  $\text{In}_2\text{O}_3$  同様にバルク単結晶を明確に凌駕する薄膜を作製する事が出来る事を示している。

最後に最も高移動度の薄膜の輸送特性の温度依存性を示す。キャリア濃度は全く温度に依存せず、縮退領域にある事を示している。その一方、移動度は温度の減少と共に増加する典型的なフォノン散乱を示唆する振る舞いを示し、本試料において転移散乱や粒界散乱が抑えられていることが改めて裏付けられた。しかしながら移動度の増加は  $180 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  で飽和しイオン化不純物散乱による限界を示している。

## 3. まとめ

$\text{TiO}_2(001)$  基板上に軽 Ta ドープ  $\text{SnO}_2$  薄膜を作製した。最適化した条件(キャリア濃度  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )において移動度  $130 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が得られた。この値は  $\text{SnO}_2$  薄膜としては過去最高であり、また Sb ドープのバルク単結晶も凌駕している。この結果は、 $\text{SnO}_2$  薄膜は少なくとも粒内ではバルク単結晶の移動度を凌駕する事が出来ることを示しており、粒界散乱や転移散乱の抑制をさらに最適化すれば完全にバルク単結晶を超える移動度を達成出来る可能性を示している。



【参考文献】

1. Makino et al., Appl. Phys. Lett. 87, 022101 (2005).
2. Bierwagen et al., Appl. Phys. Lett. 97, 072103 (2010).
3. White et al., J. Appl. Phys. 106, 093704 (2009).
4. Fonstad et al., J. Appl. Phys. 42, 2911 (1971).
5. Okude et al., J. Phys. D 41, 125309 (2008). .
6. Morgan et al., Brit. J. Appl. Phys. 17, 377 (1966).
7. Toyosaki et al., Appl. Phys. Lett. 93, 132109 (2008).

# ペロブスカイト型 SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の エピタキシャル成長と誘電物性評価

廣瀬 靖、岡 大地

## 1. はじめに

ペロブスカイト型酸窒化物 ABO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> は、鉛などの有害元素を含まない顔料や、可視光応答光触媒としての研究が行われてきた k 農政物質群であるが、近年電気・磁気機能についても注目を集めている。中でも、B サイトに d<sup>0</sup> 電子配置の遷移金属イオンを含む BaTaO<sub>2</sub>N, SrTaO<sub>2</sub>N は高い誘電率と小さな温度係数を持つ常誘電体であることが報告されており [1]、新規誘電体材料として興味深い。

しかし、ペロブスカイト型酸窒化物は一般に焼結温度以下で分解するため、正確な誘電物性の評価に必要な高密度焼結体や単結晶を得ることが難しい。この問題の解決策として格子整合した単結晶基板上でのエピタキシャル合成が挙げられるが、ペロブスカイト型酸窒化物のエピタキシャル合成に関する報告は数例しかなく、合成方法には開発の余地がある。さらに、作成した薄膜中の窒素の定量方法も確立されていない。そこで本研究では、窒素プラズマアシストパルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> のエピタキシャル薄膜を作製し、核反応分析 (NRA) 法を用いて窒素含有量を定量評価した。さらに、作成した薄膜の誘電特性を評価した。

## 2. SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜のエピタキシャル成長

PLD 法の原料ターゲットには Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 焼結体を用い、Kr:F エキシマレーザーによりアブレーションした。基板には格子不整合の比較的小さな SrTiO<sub>3</sub>(100)面を用いた。窒素源としては N<sub>2</sub> ガスを電子サイクロトロン共鳴装置により一部ラジカルに分解したプロセスガスを導入した。プロセスガス分圧、基板温度、レーザーのエネルギー及びパルス繰り返し周波数をパラメータとして、結晶成長条件の最適化を行った。X 線回折測定により、ほぼ全ての条件でペロブスカイト構造を持つエピタキシャル薄膜の単相成長を確認した (Fig.1)。さらに、<sup>15</sup>N(p, α<sup>γ</sup>)<sup>12</sup>C を利用した共鳴 NRA 法を用いて窒素を定量評価した結果、1) 成膜時の基板温度が高く、2) プロセスガス中のラジカルの割合が大きく、3) パルスレーザーの繰り返し周波数およびエネルギーが小さい (すなわちプロセスガスからの窒素供給割合が大きい) ほど、窒素含有量が増大することを明らかにした (Fig. 2)。これらの条件を変化させることで、

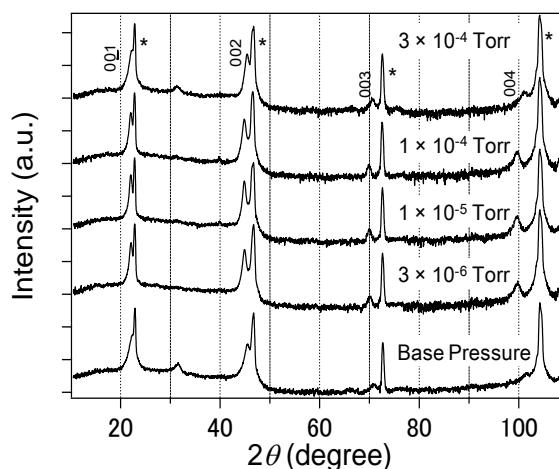


Fig. 1 製膜時のプロセスガス圧力と  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンの関係

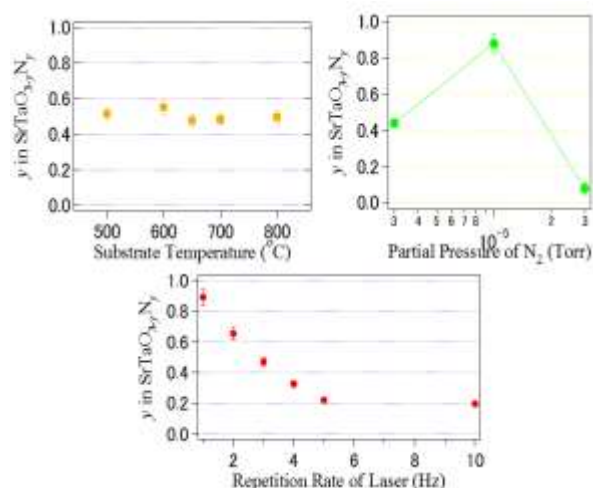


Fig. 2 製膜パラメータと窒素含有量  $y$  の関係

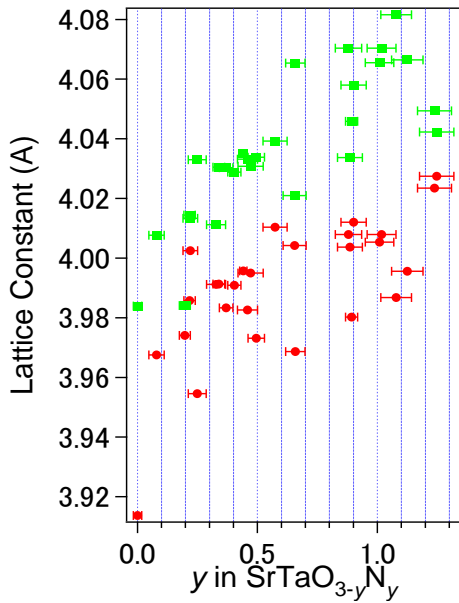


Fig. 3 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の窒素含有量 y と格子定数の関係

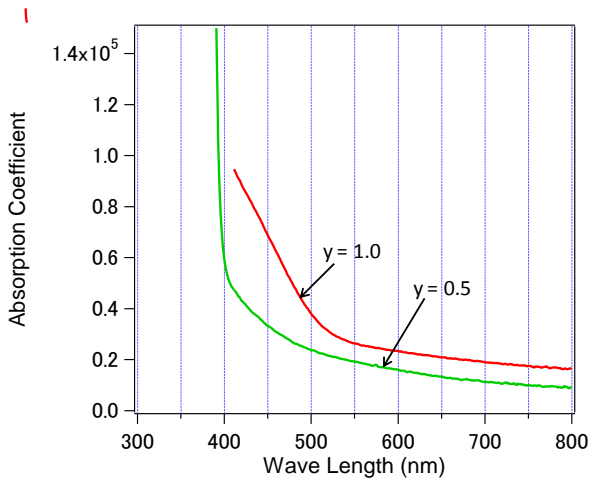


Fig. 4 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の吸収スペクトル

y = 0 - 1.2 の組成をもつ SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜を合成することに成功した。得られた薄膜は基板からのエピタキシャル応力によると思われる正方晶歪み ( $c > a$ ) を示し、窒素含有量の増加にともなって格子定数の増大がみられた (Fig. 3)。

さらに、透過率・反射率測定によりバンドギャップを評価したところ、セラミックス試料と同様に約 540nm となり、窒素の導入によるバンド構造の変化が確認された (Fig. 4)。

### 3. SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の誘電物性評価

作成した SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜のうち、ほぼ化学量論組成の  $y > 1$  の試料について誘電物性の評価を試みた。as-deposited 試料はアニオン欠損によるリーク電流が大きく評価が困難であったため、更に ECR 分解窒素及び酸

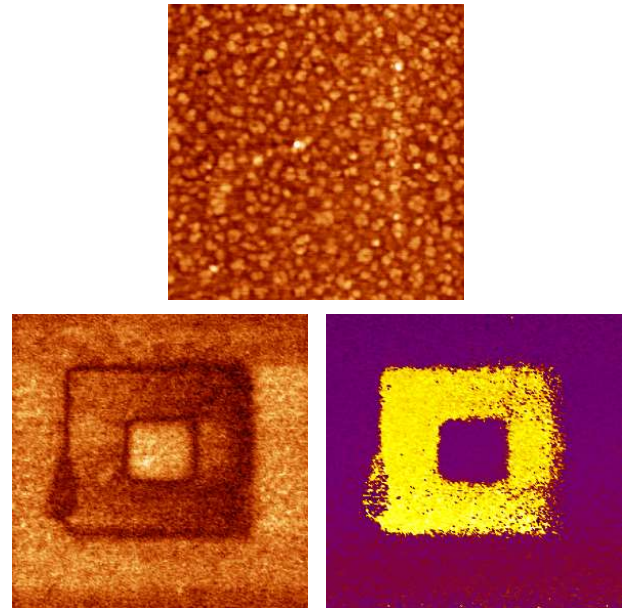


Fig. 5 SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の AFM 像 (上) および共鳴 PFM 像 (振幅像: 左下、位相像: 右下). 5x5 μm の走査範囲を同時に取得. 中央 3x3 μm および 1x1 μm に負および正の試料バイアスをあらかじめ印加して分極構造を書き込んだ後で観察を行った

素混合雰囲気下でポストアニールを行い、正確な誘電物性評価が可能な高品質の薄膜を得た。圧電応答顕微鏡 (PFM) による強誘電性の評価を行ったところ、薄膜面直方向への直流電圧印加によって明瞭な分域構造の書き込みが可能であった (Fig. 5)。これは従来の報告とは異なり、SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の強誘電性を示すものである。

### 4. まとめと今後の展望

プラズマアシスト PLD 法を用いてペロブスカイト型 SrTaO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub> のエピタキシャル成長を試みた。NRA 法を持ちいた窒素含有量の評価をもとに結晶成長条件を最適化した結果、ほぼ化学量論組成の SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜の作成に成功した。また、得られた SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜が室温で強誘電性を示すことを確認した。

ペロブスカイト型酸窒化物における強誘電性に関する初めての報告であり、その可視光応答性と組み合わせた新たな光エレクトロニクスへの展開などが期待される。

#### 【参考文献】

- [1] Y.-I. Kim et al., Chem. Mater. 19 (2007) 618

# ペロブスカイト酸窒化物 $\text{CaTaO}_2\text{N}$ 薄膜のエピタキシャル成長

廣瀬 靖、岡 大地

## 1. はじめに

遷移金属酸窒化物は、窒素と酸素の2種類の陰イオンが遷移金属イオンと結合した化合物である。酸窒化物では、酸素よりも電気陰性度の小さな窒素 2p 軌道が価電子帯の上端を形成しており、酸化物と比較して狭いバンドギャップを持つことから、可視光応答性の光触媒材料[1]や、鉛などの有害元素を含まない顔料[2]として研究されてきた。

一方、2000年代以降、ペロブスカイト型酸窒化物（一般式  $\text{ABO}_{3-y}\text{N}_y$ ）を中心に、その電気・磁気機能が注目を集めている。中でも、Bサイトにd電子配置の遷移金属イオンを含む  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  および  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  は高い誘電率と小さな温度係数を持つ常誘電体であることが報告されており[3]、新規誘電体材料として興味深い。さらに、我々は最近、 $\text{SrTiO}_3$  単結晶基板上にエピタキシャル成長した  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜中のわずかな領域がバルク焼結体では報告のない強誘電性を示すことを発見した[4]。この強誘電性は、基板との格子定数の差に起因する面内圧縮歪みによって、結晶中の  $\text{TaO}_2\text{N}$  八面体の窒素イオンが *trans*型(Fig. 1)とよばれる配列をとることに起因すると予想している。従って、より大きな歪みを薄膜に印加することで、薄膜中の強誘電性を示す領域を増やすことが期待される。しかし、これまでに作成した  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  薄膜は、基板との格子定数の差が大きすぎるため (-3.1%)、ミスフィット転移の導入により歪みが部分的に緩和してしまっていた。

今回、Aサイトの陽イオンをSrよりも小さなCaに変えた  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜を  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長したところ(格子ミスマッチ-1.1%)、格子緩和のない、極めて良質な薄膜結晶の成長に成功したので報告する[5]。

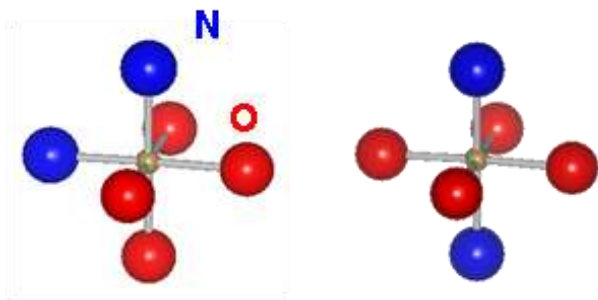


Fig. 1. (左)cis型および(右)trans型  $\text{TaO}_2\text{N}$  八面体の構造

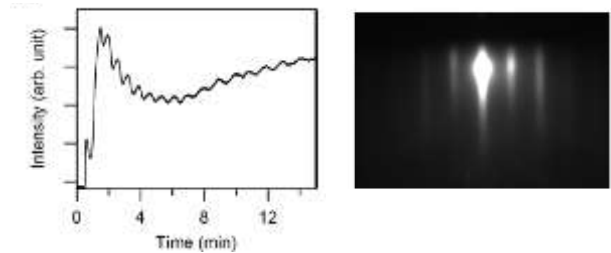


Fig. 2. (左)  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜成長中の RHEED 強度振動および(右)作成した薄膜の RHEED パターン

## 2. 実験と結果

### 2.1 薄膜成長

$\text{CaTaO}_2\text{N}$  薄膜は、窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて作製した。ターゲットには  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  焼結体を用い、基板には原子レベルで平坦化した導電性 Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3(100)$  面を用いた。結晶成長温度は  $800^\circ\text{C}$  とし、Kr:F エキシマレーザーのエネルギーと繰り返し周波数、および RF ラジカルソースの出力を制御して、試料中の窒素含有量を最適化した。膜厚は 20-40 nm 程度とした。反射高速電子線回折 (RHEED) を用いて、結晶成長様式を *in situ* で観察した。

### 2.2 試料評価

作製した試料は X 線回折 (XRD) 測定により、(001)配向したペロブスカイト型  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  エピタキシャル薄膜の成長を確認した。薄膜中の窒素量は筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門 (UTTAC) の 1MV タンデム加速器を用いた  $^{15}\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$  共鳴核反応分析 (NRA) 測定により定量した。窒素定量の標準試料には、TiN 薄膜を用いた。また、原子間力顕微鏡 (AFM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、試料の表面形状および薄膜/基板界面近傍の微細構造を観察した。

### 2.3 $\text{CaTaO}_2\text{N}$ 薄膜の結晶構造

Fig. 2 に結晶成長中の RHEED 反射強度の時間変化と成膜後の回折パターンを示す。結晶成長に伴う反射強度の周期的な変化が 15 周期以上にわたって観察されており、5-6 nm 程度の厚みまで layer by layer 様式で 2 次元的に薄膜が結晶成長していることがわかる。また、成膜後の

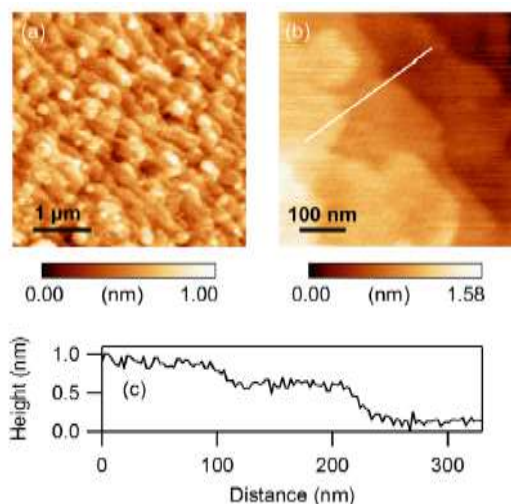


Fig. 3. (a, b) CaTaO<sub>2</sub>N 薄膜の AFM 像および (c) 断面プロファイル

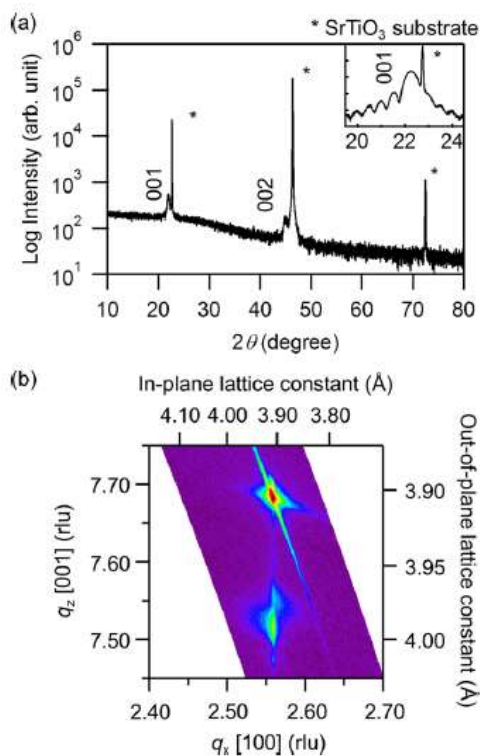


Fig. 4. (a) CaTaO<sub>2</sub>N 薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD 回折パターンおよび (b) 103 回折周辺の逆格子マップ

RHEED パターンは明瞭なストリークが観察されており、平坦かつ結晶性の良い薄膜が得られたことがわかる。AFM 観察でも、一部で島状成長がみられるものの、おおむねステップ&テラス形状の原子レベルで平坦な表面を維持していることが確認され (Fig. 3)、RHEED 観察の結果と良い一致を示した。

$\theta$ - $2\theta$  XRD 測定の結果、ピーク近傍にフリンジパターンが観察され、基板と薄膜界面が急峻であることがわかつ

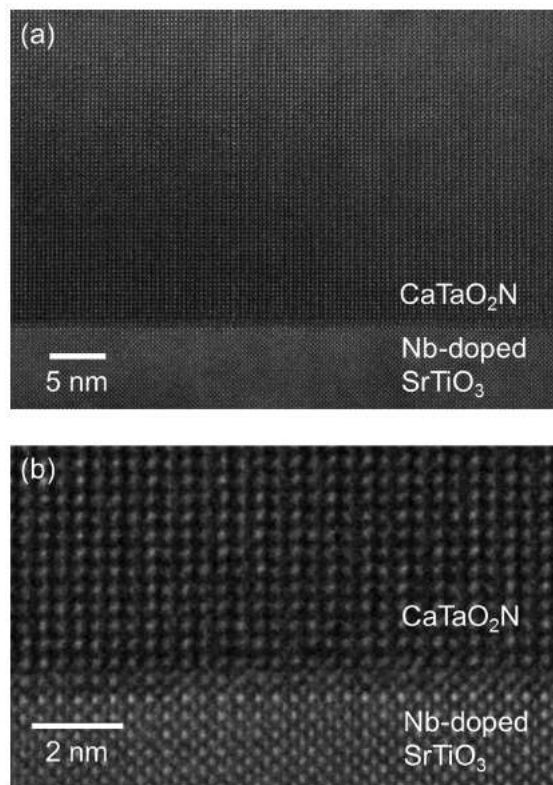


Fig. 5. (a) CaTaO<sub>2</sub>N 薄膜の断面 TEM 像。(b) 薄膜/基板界面近傍の高倍像

た (Fig. 4a)。また、002 回折ピークのロッキングカーブ半値幅は 0.02° で、高品質な酸化単結晶薄膜にも匹敵する、極めて高い結晶性を有することも確認できた。さらに、逆格子マッピング測定を行ったところ、薄膜の面内格子定数は基板と完全に一致しており、格子歪が緩和されることなく、コヒーレントに結晶成長していることが明らかになった (Fig. 4b)。格子歪の大きさの指標である  $c$  軸長/ $a$  軸長比は約 1.02 で、歪みが部分緩和した SrTaO<sub>2</sub>N と (格子ミスマッチが小さいにもかかわらず)、同程度のエピタキシャル歪みが印可できていることが分かった。

試料断面の TEM 像 (Fig. 5) では、原子レベルで平坦な界面と析出物や不純物相を含まない極めて明瞭な格子像が観察されており、上記の実験結果が裏付けられた。

### 3. 考察及び今後の展望

Nb:SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上に CaTaO<sub>2</sub>N 薄膜をエピタキシャル成長し、面内格子定数が基板に完全に拘束された高品質な薄膜結晶を得た。化合物半導体や酸化半導体と同様に、遷移金属酸窒化物薄膜においても、基板と薄膜の格子ミスマッチを制御して格子歪の緩和を抑制することで大きなエピタキシャル歪を印可できることが実証された。

今後の展望としては、CaTaO<sub>2</sub>N と SrTaO<sub>2</sub>N を固溶した混晶薄膜では格子定数を連続的に制御できることを利用して、ミスフィット転移が発生しない範囲でより大きなエピタキシャル歪みを印可し、薄膜中のアニオン配列の完全な制御を目指す計画である。

【参考文献】

1. A. Kasahara *et al.*, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6750.
2. M. Jansen *et al.*, Nature 404 (2000) 980.
3. Y.-I. Kim *et al.*, Chem. Mater. 19 (2007) 618.
4. D. Oka *et al.*, Sci. Rep. 4 (2014) 4987.
5. D. Oka *et al.*, Crys. Growth & Des. 14 (2013) 87.

# エピタキシャル歪を利用したペロブスカイト酸窒化物

## Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜のアニオン配列制御

廣瀬 靖

### 1. はじめに

遷移金属酸窒化物は、窒素と酸素の2種類の陰イオンが遷移金属イオンと結合した化合物である。酸窒化物では、酸素よりも電気陰性度の小さな窒素 2p 軌道が価電子帯の上端を形成しており、酸化物と比較して狭いバンドギャップを持つことから、可視光応答性の光触媒材料[1]や、鉛などの有害元素を含まない顔料[2]として研究されてきた。

一方、2000年代以降、ペロブスカイト型酸窒化物（一般式 ABO<sub>3-y</sub>N<sub>y</sub>）を中心に、その電気・磁気機能が注目を集めている。中でも、B サイトに d<sup>0</sup> 電子配置の遷移金属イオンを含む BaTaO<sub>2</sub>N および SrTaO<sub>2</sub>N は高い誘電率と小さな温度係数を持つ常誘電体であることが報告されており[3]、新規誘電体材料として興味深い。さらに、我々は最近、SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板上にエピタキシャル成長した SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜中のわずかな領域がバルク焼結体では報告のない強誘電性を示すことを発見した[4]。この強誘電性は、基板との格子定数の差に起因する面内圧縮歪み（正方晶歪み）によって、結晶中の TaO<sub>2</sub>N 八面体の窒素イオンが *trans* 型(Fig. 1)とよばれる配列をとることに起因すると予想している。しかし、これまでに作成した SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜は、SrTiO<sub>3</sub> 基板との格子定数の差が大きすぎるため（-3.1%）、ミスフィット転移の導入によって歪みが緩和していた。一方で、A サイトの陽イオンを Sr よりも小さな Ca に変えた CaTaO<sub>2</sub>N（SrTiO<sub>3</sub> との格子ミスマッチ-1.1%）は、常誘電性ではあるが格子緩和のない極めて良質な薄膜結晶の成長が可能である[5]。そこで本研究では、A サイト陽イオンの組成比によって格子定数、すなわち基板との格子ミスマッチを最適化した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜を合成し、*trans* 型構造の更なる安定化を試みた。

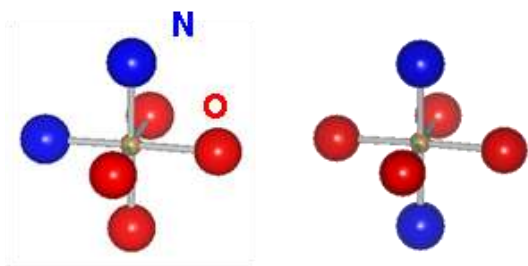


Fig. 1. (左) *cis* 型および(右) *trans* 型 TaO<sub>2</sub>N 八面体の構造

### 2. 実験と結果

#### 2. 1 薄膜成長

Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜は、窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積 (PLD) 法[4]を用いて作製した。ターゲットには Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>3.5</sub> 焼結体を用い、基板には原子レベルで平坦化した導電性 Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub>(100)面および DyScO<sub>3</sub>(110)面を用いた。結晶成長温度は 600-650°C とし、KrF エキシマレーザーのエネルギーと繰り返し周波数、および電子サイクロトロン共鳴ラジカルソースの出力を制御して、試料中の窒素含有量を最適化した。薄膜中の窒素量は筑波大学研究基盤総合センター応用加速器部門 (UTTAC) の 1MV タンデム加速器を用いた <sup>15</sup>N(p, α)<sup>12</sup>C 共鳴核反応分析 (NRA) 測定により定量した。

#### 2. 2 エピタキシャル歪みの最適化

一連の Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜について X 線回折 (XRD) 測定を行い、(001)配向膜のエピタキシャル成長を確認した。さらに、逆格子マップ測定により、*x*=0-0.5 の薄膜で面内格子定数が完全に SrTiO<sub>3</sub> 基板に拘束されたコヒーレント成長していることを確認した(Fig. 2)。*x*≥0.6 の薄膜では格子緩和がはじまったため、正方晶歪みは Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜で最大となり正方晶歪み  $D_{pt}=c/a=1.05$  に達した。この値は、これまでに作成した SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜 ( $D_{pt}=1.026$ ) の約 2 倍で、第一原理計算により予想される *trans* 型 SrTaO<sub>2</sub>N ( $D_{pt}=1.06$ ) とほぼ一致した。

#### 2. 3 アニオン配列の評価

酸窒化物中のアニオン配列の評価方法としては、中性子回折が広く用いられているが、薄膜試料は体積が小さすぎるため適用できない。そこで、O K 端および N K 端の直線偏光 X 線吸収スペクトル(LP-XANES)による解析法を着想した。Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N の伝導帯の底は O および N の 2p 軌道と Ta の 5d t<sub>2g</sub> 軌道の π\* 結合から構成される。このため電場ベクトルが面内（面直）方向の直線偏光を用いて測定を行うことで、Ta に対して<001>方向に位置する axial サイト (<100>方向に位置する equatorial サイト) のアニオンだけを選択的に励起することが可能である。すなわち、π\* ピークの線二色性からアニオンのサイト占有率を評価することができる。

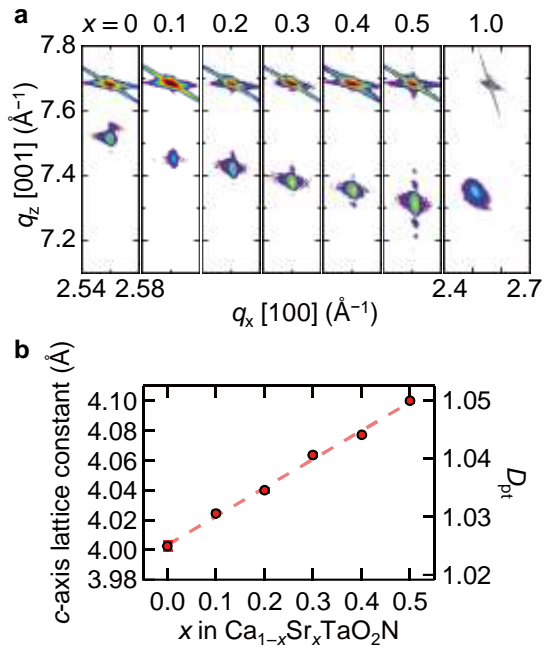


Fig. 2. SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜の (a) 逆格子マップおよび (b) *c* 軸長と正方晶歪み

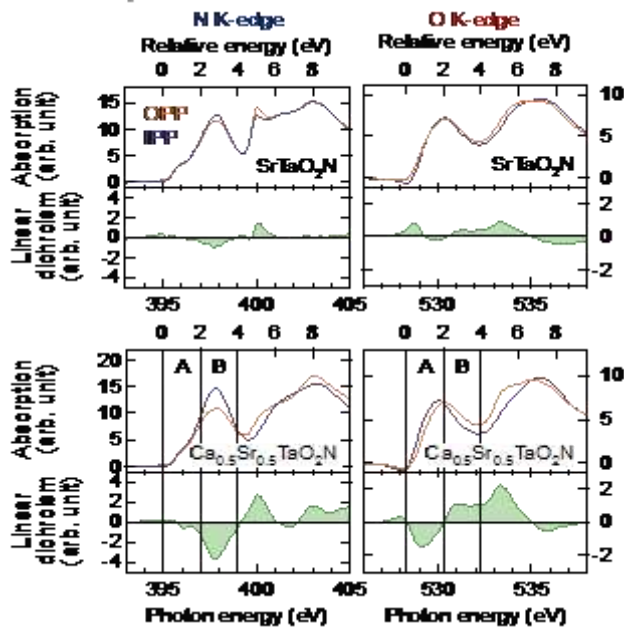


Fig. 3. SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜の N K 端および O K 端直線偏光 XAS スペクトル. IPP, OPP はそれぞれ面内、面直偏光を示す。

Fig.3 に SrTaO<sub>2</sub>N および Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N 薄膜の LP-XANES スペクトルを示す。正方晶歪みの小さな SrTaO<sub>2</sub>N 薄膜では O K 端、N K 端ともに偏光依存性がほとんど見られないのに対して、歪みの大きな Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N 薄膜では明らかな偏光依存性が観測された。観測された偏光依存性は、第一原理計算により予想される *trans* 型 SrTaO<sub>2</sub>N の LP-XANES ス

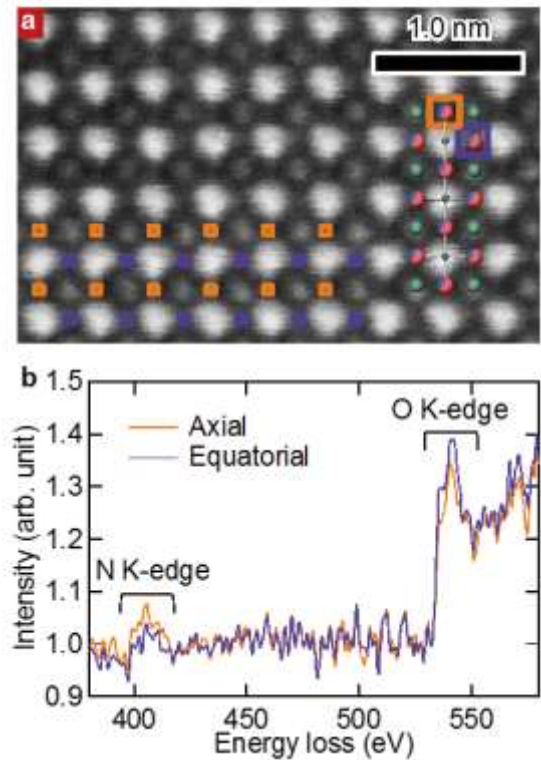


Fig. 4. SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜断面の (a) STEM-HAADF 像、および (b) axial サイト、equatorial サイトにおける EELS スペクトルの平均値。

ペクトルとよく一致した。さらに、一連の Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜について、ピークエネルギー (O K 端 : 533 eV、N K 端 : 398 eV) における線二色性 ( $(I_{OPP} - I_{IPP}) / (I_{OPP} + I_{IPP})$ ) は *c* 軸/*a* 軸比の増大に伴って単調に増加した。得られた結果から N の axial サイト占有率を計算したところ約 46% となり、ランダム配列の場合 (33%) と比べて明らかな増大が見られた。

さらに、Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N 薄膜中の元素分布について走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による実空間分析も行った。Fig.4a は Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>N 薄膜断面の STEM-HAADF 像である。ここで、axial および equatorial サイトに対応する原子カラム位置で電子エネルギー損失分光測定を行い平均化したところ、N K 端ピークでは axial サイトの信号が equatorial サイトより強いことがわかった (Fig. 4b)。ピーク強度比から求めた axial サイトの占有率は約 50% となり、LP-XANES 測定の結果と良い一致を示した。

### 3. まとめと今後の展望

SrTiO<sub>3</sub> 基板との格子ミスマッチを最適化することで、大きな正方晶歪みを持つ Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TaO<sub>2</sub>N 薄膜の合成に成功した。LP-XANES 測定及び STEM-EELS 観察によって、N の axial サイト占有率が正方晶歪みによって増大することを明らかにした。これらの結果は、エピタキシャル歪みの印加によってペロブスカイト型酸化物のアニオン配列が制御可能であることを強く示唆している。現在、強誘電性や光学特性などの物性とアニオン配列の関連を明らか



にすることを旨として研究を進めている。

**謝辞：**

本研究は JST-CREST「軽元素を活用した機能性電子材料の創出」の支援を受けて行われました。また、NRA 測定については筑波大学の笹准教授、石井氏、LP-XANES 測定については奈良先端科学技術大学院大学の松井准教授、JASRI の室氏にご協力いただきました。感謝致します。

**【参考文献】**

1. A. Kasahara *et al.*, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6750.
2. M. Jansen *et al.*, Nature 404 (2000) 980.
3. Y.-I. Kim *et al.*, Chem. Mater. 19 (2007) 618.
4. D. Oka *et al.*, Sci. Rep. 4 (2014) 4987.
5. D. Oka *et al.*, Crys. Growth & Des. 14 (2013) 87.

# In-O-N 系および In-O-F 系透明導電性薄膜の作製

岡崎 壮平、廣瀬 靖、中尾 祥一郎

## 1. はじめに

近年、酸化物半導体材料に対して酸素をアニオン置換することによって物性を制御する試みが行われている。その一つである酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )について、バンドギャップ縮小による可視光応答化などを目的として、窒素を加えた酸窒化インジウム( $\text{InO}_x\text{N}_y$ )薄膜の成膜が行われている[1,2]。また光学特性や輸送特性の制御を目的として、フッ素を導入した酸フッ化インジウム薄膜( $\text{InO}_x\text{F}_y$ )の作製も報告されている[3,4]。

一方で、これらアニオン置換した酸化インジウムのエピタキシャル成長についての報告例は少なく、アニオン比と構造や物性の相関も十分明らかになっていない。本研究では、反応性パルスレーザー堆積法を用いて窒素およびフッ素含有量を制御した  $\text{InO}_x\text{N}_y$  および  $\text{InO}_x\text{F}_y$  エピタキシャル薄膜を作製し、構造や物性の評価を行なった。

## 2. 実験

KrF エキシマレーザーによる反応性パルスレーザー堆積(RPLD)法を用いて成膜を行なった。母物質である bixbyite 型構造の  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜との格子整合性が良いことから、基板には Y-ZrO<sub>2</sub>(YSZ)単結晶を用いた。

$\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜の成膜においては、ターゲットとして  $\text{In}_2\text{O}_3$  焼結体を用い、薄膜中に窒素を供給するため電子サイクロトロン共鳴装置(ECR)により一部ラジカルに分解した  $\text{N}_2$  をプロセスガスとして使用した。 $\text{InO}_x\text{F}_y$  薄膜の成膜においては、ターゲットには  $\text{InF}_3$  焼結体、プロセスガスとして  $\text{O}_2$  を使用した。成長温度( $T_s$ )やプロセスガスなどの詳細な条件は表 1 の通りである。

表 1 薄膜の作製条件

	$\text{InO}_x\text{N}_y$ 薄膜	$\text{InO}_x\text{F}_y$ 薄膜
ターゲット	$\text{In}_2\text{O}_3$ 焼結体	$\text{InF}_3$ 焼結体
プロセスガスとその分圧	$\text{N}_2$ プラズマ、 $1 \times 10^{-5}$ Torr	$\text{O}_2$ 、 $1 \times 10^{-5}$ Torr
基板	Y-ZrO <sub>2</sub> (YSZ)単結晶	
成膜温度	室温-500°C	室温-400°C
レーザー条件	$\lambda = 248 \text{ nm}$ , $1 \text{ J/cm}^2$	

作製した薄膜について、X 線回折(XRD)により結晶構造、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)により組成をそれぞれ評価した。電気輸送特性には 4 端子抵抗測定及び Hall 効

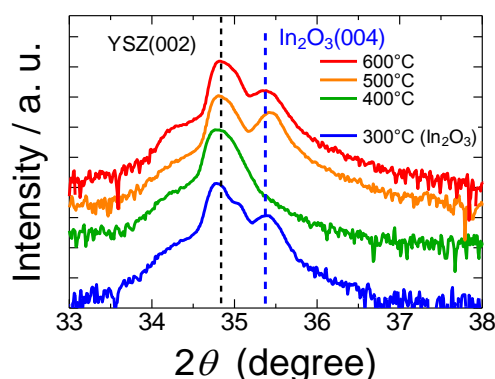


図 1  $\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜の XRD 回折パターン

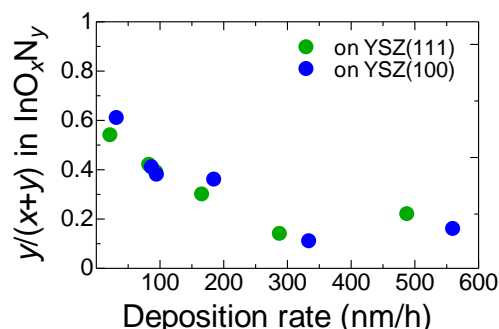


図 2 EDX により評価した  $\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜のアニオン組成比

果測定、光学特性には可視・紫外分光法(UV-VIS)を用いた。

## 3. 結果

### 3.1 $\text{InO}_x\text{N}_y$ 薄膜の作製と評価

図 1 に  $\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜の XRD 測定の結果を示す。YSZ(100) 基板の上に、bixbyite 型などの立方晶構造を取り  $\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜がエピタキシャル成長した事が確認された。また、窒素を加えたことによる結晶化温度の上昇が見られた。

SEM-EDX による  $\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜の組成分析の結果を図 2 に示す。成膜速度によってアニオン比を制御できることが明らかになり、 $y/(x+y)$  は最大で 0.61 に達した。一方、XRD 測定により評価したこれらの薄膜の格子定数は面内、面間方向ともに  $10.1\text{-}10.2 \text{ \AA}$  となり、 $y/(x+y)$  に依存しなかった。

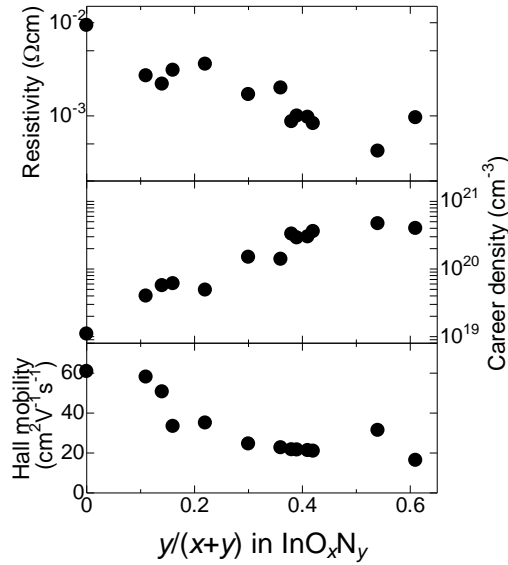


図3 InO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の室温輸送特性

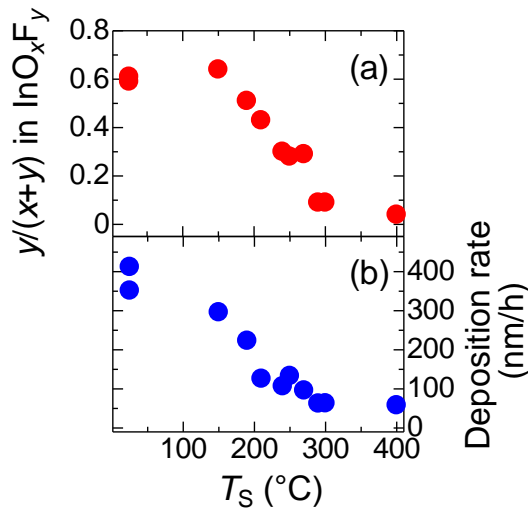


図4 (a) EDXにより評価した InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 薄膜のアニオン組成比および (b) 成膜速度の成膜温度依存性

これはバルクの In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の値(10.12 Å)とほぼ等しく、アニオン置換による格子歪は確認されなかった。

また UV-VIS による測定より、バンドギャップは窒素濃度の増加とともに単調減少することが明らかになり、 $y/(x+y) = 0.61$  の薄膜において 1.78 eV となった。

InO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜のアニオン比と室温における輸送特性の関係を図 3 に示す。窒素含有量の増加とともに n 型のままキャリア濃度が単調に増加し、電気抵抗率は減少している。この結果より、窒素ドーピングによる負電荷の増加を補償するために酸素欠陥の増加が過剰に起きている可能性が示唆される。

### 3.2 InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 薄膜の作製と評価

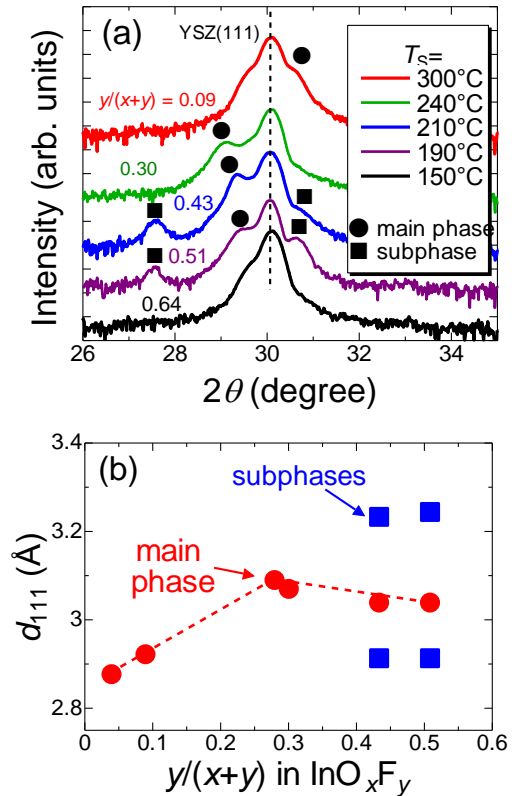


図5 InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 薄膜の (a) XRD 回折パターン、および (b) 面間隔のフッ素濃度依存性

SEM-EDX により評価した InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 薄膜のフッ素量  $y/(x+y)$  および成膜温度の  $T_s$  依存性を図 4 に示す。

アニオン比は  $T_s$  に強く依存し、 $T \leq 150^\circ\text{C}$  において 0.6 以上の高い  $y/(x+y)$  が得られた。 $T_s$  の増加とともに  $y/(x+y)$  は減少し、 $T_s > 300^\circ\text{C}$  では F のピーク強度はバックグラウンドと同程度まで低下した。この時、成膜速度も急激に減少した事から、高  $T_s$  での F 濃度の減少は In-F 化合物の再蒸発に起因すると示唆される。

XRD 測定の結果(図 5) より、 $T \geq 190^\circ\text{C}$  において YSZ 基板上における InO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 薄膜のエピタキシャル成長が確認された。(111)面の間隔  $d_{111}$  は図 5(b)のように  $y/(x+y) \sim 0.3$  にかけて 0.37 Å まで単調に増加し、一定となった。

結晶構造は  $y/(x+y) \leq 0.3$  ( $T_s \geq 240^\circ\text{C}$ , 以後“HT”と表記) では(1 1/2 1/2)に対応する超構造反射を示す単相の bixbyte 類似構造であった。一方、 $0.4 < y/(x+y) \leq 0.5$  ( $150^\circ\text{C} < T_s < 240^\circ\text{C}$ , “MT”)では超構造反射が見られない fluorite 類似構造で、格子定数の異なる副相が現れた。また、 $0.6 \leq y/(x+y)$  ( $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ , “LT”)では薄膜由来の回折ピークが見られず、非晶質であった。

図 6 に各相の典型的な吸収率と抵抗率を示す。bixbyte 類似構造の HT および fluorite 類似構造の MT 薄膜は、ともに In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近い物性を示した。これに対し、非晶質の LT 薄膜は大きな吸収と高い抵抗率を示す事が明らかになった。

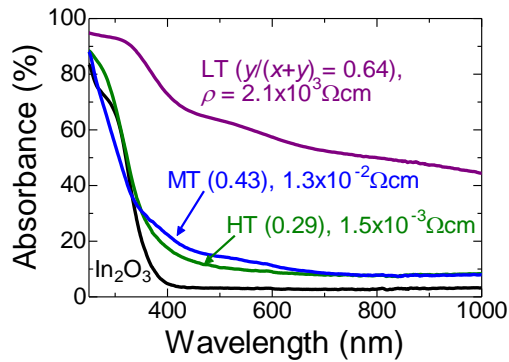


図6  $\text{InO}_x\text{F}_y$  薄膜の吸収スペクトルおよび電気抵抗率

#### 4. まとめと今後の展開

本研究では、反応性パルスレーザー堆積法を用いて  $\text{InO}_x\text{N}_y$  および  $\text{InO}_x\text{F}_y$  エピタキシャル薄膜を作製した。アニオン比  $y/(x+y)$  はそれぞれ最大で 0.61、0.60 となり、成膜速度や成膜温度によってこの範囲内で  $y/(x+y)$  を制御できることがわかった。

$\text{InO}_x\text{N}_y$  薄膜では窒素濃度の増加にともない n 型キャリアの増加とバンドギャップの減少が見られた。一方で、結晶構造や格子定数の変化は観察されなかった。 $\text{InO}_x\text{F}_y$  薄膜においては、成膜温度の上昇にともないフッ素濃度の低下と結晶構造の変化が見られた。また、低温で成膜した非晶質薄膜では、吸収率と電気抵抗率が急激に増加した。

これらの知見をもとに、今後はデバイス応用などの展開を見据えて物性のデザインなどを行なっていく予定である。

#### 【参考文献】

1. J. T-Thienprasert *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93** 051903 (2008).
2. M. Sparvoli *et al.*, Phys. Status Solidi C, **9** 1384 (2012).
3. Y. Shigesato *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 6422.
4. G.G. Untila *et al.*, Thin Solid Films 518 (2011) 1345.

# アナターゼ型 TaON のエピタキシャル成長と物性評価

廣瀬 靖、鈴木 温

## 1. はじめに

酸窒化タンタル(TaON)は  $d^0$  電子配置の半導体で、可視光による水分解反応などの光触媒材料として注目されている。TaON は Baddeleyite 構造( $\beta$ -TaON)が熱力学的に最安定であるが、最近の第一原理計算によりアナターゼ構造が準安定相として提案された[1]。TaON と同じ  $d^0$  電子配置の酸化物半導体である  $\text{TiO}_2$  は、アナターゼ構造において高い電気伝導性を示し[2]、透明導電膜[3]や磁性半導体[4]などのエレクトロニクス材料として盛んに研究が行われている。従って、アナターゼ型 TaON の光学特性や電気輸送特性といった性質は非常に興味深い。これまでに、 $\text{Mg}^{2+}$ や  $\text{Sc}^{3+}$ をドープすることでアナターゼ構造を安定化できることが報告されているが[5][6]、アンモノリシス法を用いた粉末合成で得られた試料から単結晶を合成したり、高密度に焼結することは困難である。このため、得られた物理特性には粒界などの外因的な影響を無視できない。また、 $\text{Mg}^{2+}$ や  $\text{Sc}^{3+}$ といった不純物による効果も不明である。そこで、格子整合した酸化物基板上にアナターゼ TaON のエピタキシャル薄膜を作成することでこれらの問題を解決し、intrinsic な物性の評価を試みた。

## 2. 実験

製膜には窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用いた。ターゲットには  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  焼結体、基板には  $(\text{LaAlO}_3)_{0.7}(\text{SrAl}_0.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.3}$  (LSAT)の(100)面を用いた。RFプラズマ装置により一部ラジカルに分解した  $\text{N}_2$  をプロセスガスとして、薄膜へ窒素を導入した。基板温度  $T_s$  を主な成膜パラメータとした。作製した薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)により評価した。エネルギー分散型 X 線分析および核反応分析により化学組成を決定した。電気輸送特性には 4 端子抵抗測定及び Hall 効果測定、光学特性には分光エリプソメトリーを用いた。

## 3. 結果

### 3.1 アナターゼ TaON 薄膜のエピタキシャル成長

図 1 に異なる  $T_s$  で成長した TaON 薄膜の XRD パターンを示す。 $T_s \leq 700^\circ\text{C}$  ではアナターゼ構造に由来する回折ピークは極めて弱いか検出されなかった。一方、 $T_s \geq 750^\circ\text{C}$  において、アナターゼ TaON (004)回折ピークが明瞭に観察された。 $\phi$  スキャン測定により、 $(001)_{\text{TaON}} \parallel (001)_{\text{LSAT}}$ 、 $[100]_{\text{TaON}} \parallel [100]_{\text{LSAT}}$  の関係でエピタキシャル成長していることが確認された。また、バデライト構造 TaON や  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  などの不純物相に由来する回折

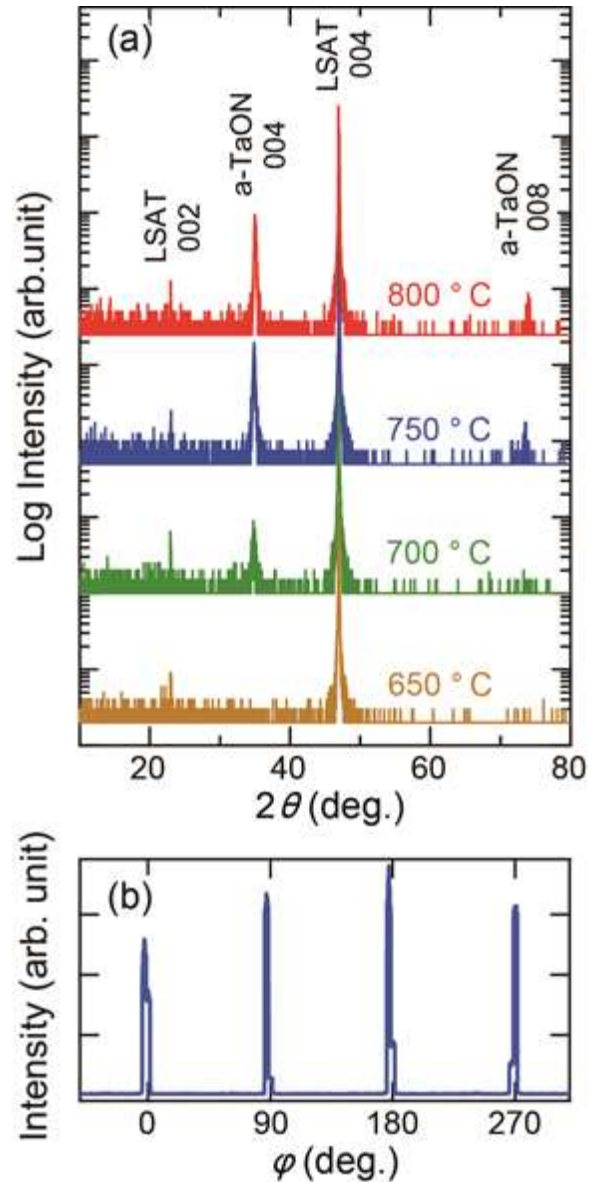


Fig. 1 (a) TaON 薄膜の  $\theta$ - $2\theta$  XRD パターンの基板温度依存性。 (b)  $\{101\}$  ピークの  $\phi$  スキャンプロット ( $T_s=750^\circ\text{C}$ )

ピークは見られなかった。

さらに、断面 TEM 観察(図 2)を行った結果、界面は原子レベルで平坦で、空隙や析出物なども含まれないことが確認された。また、高分解能観察により、アナターゼ構造に対応する明瞭な格子像も観察された。また、薄膜の組成は  $\text{TaO}_{0.94}\text{N}_{1.04}$  でほぼ化学量論組成であった。以上より、エピタキシャルによ

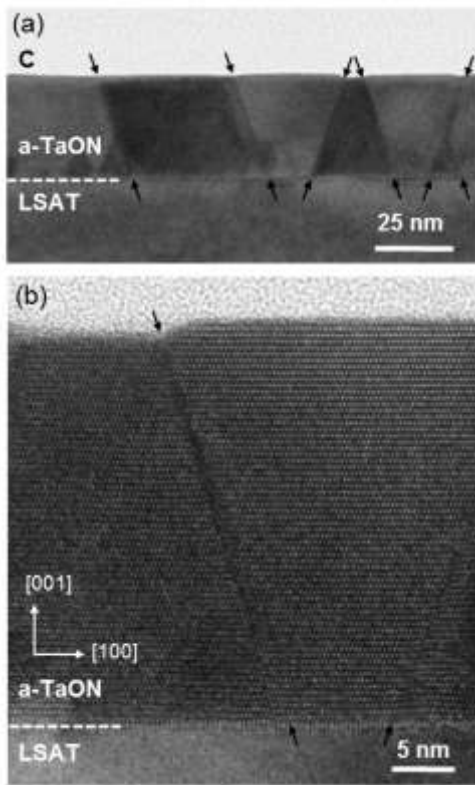


Fig. 2 アナターゼ TaON エピタキシャル薄膜の断面 TEM 像 ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ )

るアナターゼ型 TaON 薄膜の合成に成功したと結論した。

### 3.2 アナターゼ TaON の物理特性

作成したアナターゼ TaON 薄膜の電気輸送特性を図 3 に示す。 $T_S = 750^\circ\text{C}$  で成長した薄膜は抵抗率  $\rho \sim 10^2 \Omega\text{cm}$  であったが、 $T_S = 800^\circ\text{C}$  で成長した薄膜は  $\rho \sim 10^{-2} \Omega\text{cm}$  の良好な導電性を示した。Hall 測定の結果、キャリアは電子 ( $n$  型) であったことから、高温で作製した薄膜は、アニオン欠損により伝導電子が生成したと考えた。実際、 $T_S = 750^\circ\text{C}$  で成長した薄膜も、真空アニールにより還元することで、良好な伝導性を示すことを確認した。さらに、 $T_S = 800^\circ\text{C}$  で作製したアナターゼ TaON の Hall 移動度は  $17\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  で、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  とほぼ同程度であった。これはアナターゼ TaON が半導体材料として有望なことを示す。

図 4 にアナターゼ TaON の屈折率  $n$  および消衰係数  $k$  を示す。アナターゼ  $\text{TiO}_2$  よりも高い屈折率と小さなバンドギャップを示すことがわかる。高い屈折率は共有結合性の高い窒素の導入に起因するものと考えられる。

### 4. まとめと今後の展望

エピタキシャル成長を利用して、アナターゼ TaON の単結晶薄膜を合成することに成功した。得られた薄膜は、アニオン欠損によりキャリア電子を導入することで高い導電性を示した。アナターゼ  $\text{TiO}_2$  に匹敵する高い移動度や、電気低効率の制御

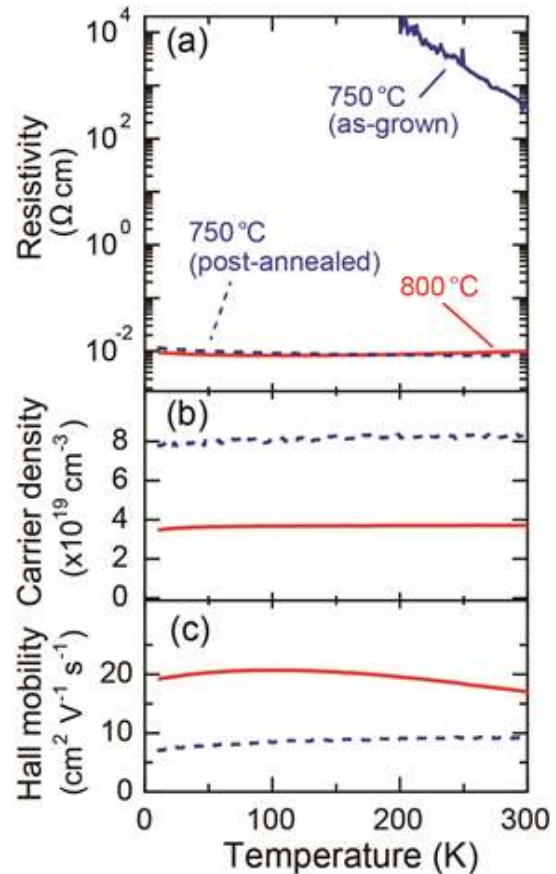


Fig. 3 アナターゼ TaON エピタキシャル薄膜の電気輸送特性. (a) 抵抗率、(b) 電子濃度、(c) Hall 移動度.

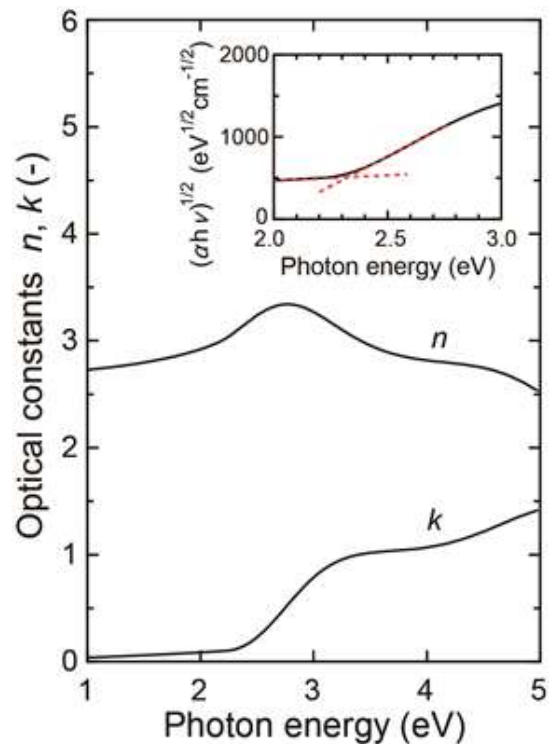


Fig. 4 アナターゼ TaON エピタキシャル薄膜の屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  ( $T_S = 750^\circ\text{C}$ )

性を持つことから、透明電極や太陽電池などのエレクトロニクスデバイス材料として有望あると考える。

【参考文献】

1. T. Bredow *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* **632** (2006) 1157.
2. L. Forro *et al.*, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 633.
3. Y. Furubayashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 252101.
4. Y. Matsumoto *et al.*, *Science* **291** (2001) 854.
5. H. Schilling *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.* **179** (2006) 2416.
6. A. Stork *et al.*, *J. Sol. Stat. Chem.* **183** (2010) 2051.

# アニオン組成制御に基づく AX 型 Co 酸窒化物 エピタキシャル薄膜の構造、電気、磁気相転移

廣瀬 靖、高橋 純平

## 1. はじめに

前期遷移金属の酸窒化物は可視光応答型光触媒や無機顔料として盛んに応用研究が進められている。一方で、Mn 以降の中期および後期遷移金属の酸窒化物の物性については、ほとんど明らかになっていない。これは、酸窒化物の主要な合成法であるアンモノリシス法（前駆体酸化物の高温アンモニア処理による部分窒化）では、これらの金属は過還元されてしまうことによる。我々はこの問題の解決法として、低温でのエピタキシャル成長に注目した。

本研究では、AX 組成を持つ Co 酸窒化物 ( $\text{CoO}_x\text{N}_y$ ) 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。 $\text{CoO}_x\text{N}_y$  は CoO と CoN の混晶として考えることができるが、エンドメンバーの CoO と CoN はそれぞれ岩塩型の反強磁性モット絶縁体[1]と閃亜鉛鉱型の常磁性金属[2]であり、結晶構造および電気・磁気特性が大きく異なる。したがって、O と N の組成比を変えることで、ことから、これらの性質を制御できると期待した。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 AX 型 $\text{CoO}_x\text{N}_y$ 薄膜のエピタキシャル成長

$\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜は反応性 PLD 法を用いて合成した。ターゲットには CoO 焼結体を用い、KrF エキシマレーザーでアブレーションして MgO (100) および  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (111) 基板上に堆積した。窒素ソースとしては、RF プラズマソースで活性化した窒素ガスを用いた。

はじめに、堆積温度を変えて作製した  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜の X 線回折 (XRD) 測定を行った (図 1)。どちらの基板でも温度 ( $T_s$ ) = 160 °C 以上で擬立方晶の結晶のエピタキシャル成長が確認された。 $T_s$  をあげると、MgO 基板上の薄膜は回折ピークの強度が減少し、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (111) 基板上の薄膜では熱分解による Co 金属の析出が見られた ( $T_s=250$  °C)。そこで、以下の実験では、MgO(100) 基板上に  $T_s=160$  °C で製膜することとした。

次に、薄膜中のアニオン組成比の制御を試みた。RF プラズマソースの投入電力と成膜速度 (CoO ターゲットのアブレーション速度) をパラメータとして作製した薄膜の窒素含有量  $y/(x+y)$  を図 2 に示す。アニオン組成は、SEM-EDS 測定の結果を弾性反跳粒子解析 (ERDA) で校正して求めた。RF プラズマソースへの投入電力が大きいほど、また成膜速度が低いほど薄膜中の窒素量が増大し、

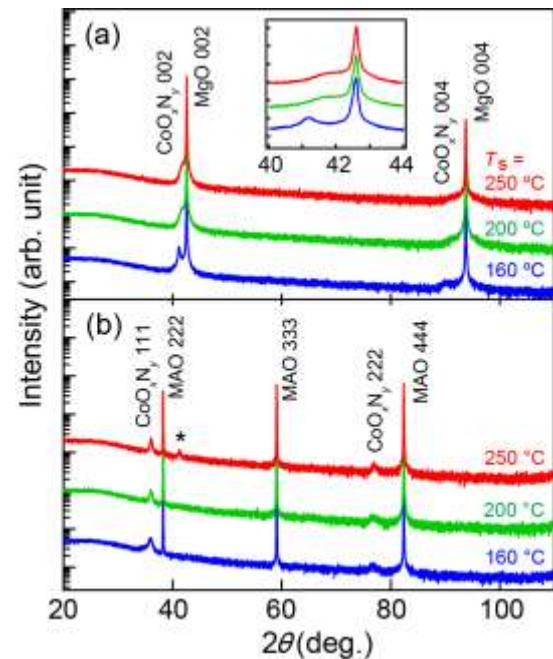


図 1.  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜の XRD パターンと  $T_s$  の関係

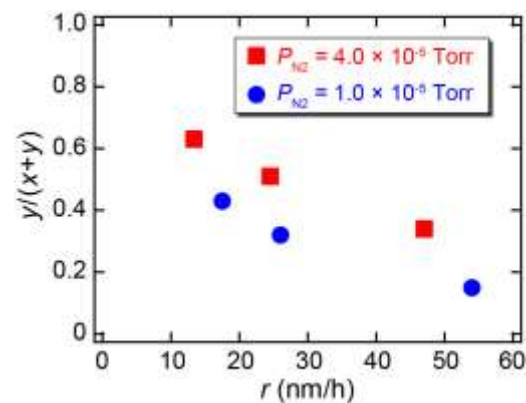


図 2.  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜のアニオン組成の評価結果

$0 \leq y/(x+y) \leq 0.63$  の範囲でアニオン組成を制御することに成功した。

得られた薄膜の結晶構造を XRD 測定でより詳細に検討した。図 3 にアニオン組成の異なる薄膜の  $\theta - 2\theta$  プロットを示す。いずれの薄膜も擬立方晶の結晶が cube on cube



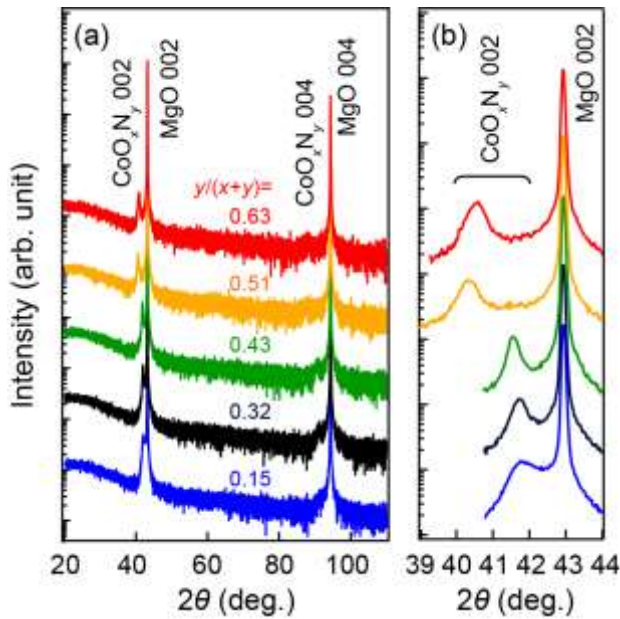


図3. アニオン組成の異なる  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜の XRD パターン

で成長していることがわかる。 $\text{CoO}_x\text{N}_y$  で考える擬立方晶構造としては、岩塩型、閃亜鉛鉱型、スピネル型があるが、スピネル型に特徴的な 111 回折ピークが観察されなかったことから、岩塩型または閃亜鉛鉱型であると考えた。岩塩型と閃亜鉛鉱型構造の判別法としては、111 と 002 回折の結晶構造因子の違いを利用する方法が良く知られている。格子定数、セル体積、111 ピークと 002 ピークの強度比 ( $I_{111}/I_{002}$ ) を  $y/(x+y)$  に対してプロットしたものを図 4 に示す。 $y/(x+y)=0.5$  付近ですべてのパラメータが不連続に大きく変化していることがわかった。 $I_{111}/I_{002}$  の値から、 $y/(x+y) \leq 0.43$  の岩塩型から  $y/(x+y) \geq 0.51$  の閃亜鉛鉱型構造への構造相転移が起きていると結論した。

## 2. 2 AX 型 $\text{CoO}_x\text{N}_y$ 薄膜の電気輸送特性

2.1 で作製した薄膜の電気抵抗率と窒素量の関係を調べた。4 端子法により評価した室温での電気抵抗率を図 5 に示す。窒素量の増加とともに抵抗率が単調に減少することがわかる。また、 $y/(x+y) \sim 0.34$  で抵抗率の不連続な減少がみられる。これらの薄膜の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性を評価したところ  $y/(x+y) \leq 0.32$  では  $d\rho/dT < 0$  の半導体的な挙動を示すのに対し、 $y/(x+y) = 0.34$  では  $d\rho/dT$  がほぼゼロ、 $y/(x+y) \geq 0.43$  では  $d\rho/dT > 0$  の金属的な挙動を示した。これは、酸素リッチなモット絶縁体へのホールドープによる絶縁体-金属転移 (IMT) を表していると考えられる。この IMT は岩塩型から閃亜鉛鉱型への構造相転移とは無関係であった。興味深いことに、 $\text{CoO}_x\text{N}_y$  と同じ  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  の混合原子価をとる Co 酸化物で、岩塩型に代表される 6 配位 (8 面体型) 構造を取る物質では、金属的な電気伝導の報告例はない。 $\text{CoO}_x\text{N}_y$  では Co イオンが特異なスピン状態をとっている可能性があり、現在検討を進めている。

## 2. 3 AX 型 $\text{CoO}_x\text{N}_y$ 薄膜の磁気特性

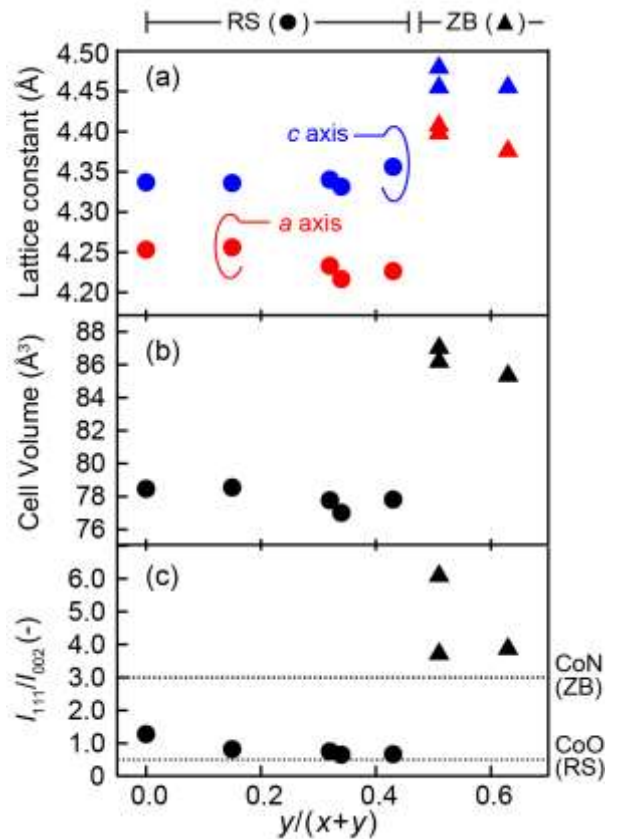


図4. アニオン組成の異なる  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜の格子定数と  $I_{111}/I_{002}$  ピークの強度比

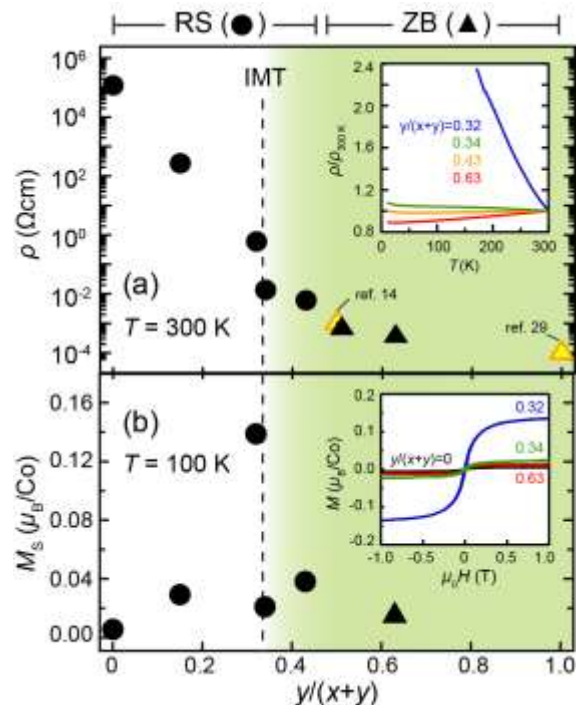


図5. アニオン組成の異なる  $\text{CoO}_x\text{N}_y$  薄膜の (a) 300 K における電気抵抗率と (b) 100 K における飽和磁化。低効率の温度依存性と、100 K での  $M-H$  曲線を内包図に示す

CoO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の 100 K における M-H 曲線と飽和磁化  $M_s$  を図 6 に示す。岩塩型の CoO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> では、 $y/(x+y)$  の増加とともにわずかなヒステリシスが現れ  $M_s$  は 0.14  $\mu$  B/Co まで増加する。しかし、 $y/(x+y)=0.32$  を超えると急峻な減少を示す。この変化は前節で述べた IMT とほぼ同時に起こることから、両者は互いに関連した相転移であると考えている。相転移後の磁気特性（常磁性か反強磁性か）については、MgO 基板に含まれる磁性不純物の影響もあり、結論は得られていない。閃亜鉛鉱型の CoO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜の磁気特性については、CoN と同様の常磁性体である可能性が高いと考えるが、こちらについても今後さらなる検討が必要である。

### 3. まとめ

窒素プラズマ支援 PLD 法を用いて窒素量を制御した CoO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜のエピタキシャル成長に初めて成功した。また、アニオン組成によって結晶構造・電気特性・磁気特性を制御できることを明らかにした。これらの結果は、中期・後期遷移金属酸化物の酸窒化物の電子材料としての可能性を示しており、今後、他の遷移金属についても研究を進める予定である。

謝辞

ERDA 測定では筑波大学の関場大一郎講師、東京大学の松崎浩之教授にご協力いただきました。感謝いたします。

#### 【参考文献】

- [1] S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takeuchi, Proc. Jpn. Acad. B, 55 (1979) 43.
- [2] T. B. Joyner, F. H. Verhoek, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 1069.

# 高移動度非晶質 $ZnO_xN_y$ 薄膜の合成

廣瀬 靖、山崎 崇徳、中尾 祥一郎

## 1. はじめに

非晶質半導体は、低いプロセス温度や優れた平坦性、均一性などの特長を持ち、フラットパネルディスプレイ駆動用の薄膜トランジスタや低コスト薄膜太陽電池などに広く用いられている。実用的な非晶質半導体材料としては水素化非晶質シリコンが長く用いられてきたが、キャリア移動度が低く ( $< 2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、薄膜トランジスタ応用において駆動する素子の小型化・高密度化に限界があった。この問題を解決する材料として、非晶質酸化物半導体が盛んに研究されている。例えば、既に実用化がすすめられている In-Ga-Zn-O 系化合物では約  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、より高移動度の In-Zn-O 系化合物では約  $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  もの高い移動度が実現されている。

従来、非晶質酸化物材料の開発では、結晶構造が異なる複数の s 電子系金属酸化物 ( $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$  など) の固溶体が研究されてきた。これに対して、最近、 $ZnO$  と  $Zn_3N_2$  の固溶体である非晶質  $ZnO_xN_y$  (a-ZnON) において、 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超える高い電子移動度が報告され、注目を集めている[1,2]。しかし、非晶質酸窒化物の電気伝導性に関する研究は未だ少なく、上述の a-ZnON でも、酸素/窒素比と移動度をはじめとする電気輸送特性の関係といった基本的な性質さえ明らかでない。さらに、ごく最近の報告では、a-ZnON 薄膜は完全な非晶質体ではなく、 $ZnO$  もしくは  $Zn_3N_2$  に由来する微結晶を含むことが TEM 観察および電子線回折測定によってわかった[3]。このような背景を踏まえ、本研究では、a-ZnON 薄膜中の微結晶の低減と物性の評価に取り組んだ。

## 2. 実験と結果

### 2. 1 微結晶抑制と高移動度化

a-ZnON 薄膜に関する先行研究では、合成法として反応性スパッタリング法が用いられていた。そこで、微結晶の生成はプラズマによる基板加熱や、高エネルギー粒子の衝突が原因ではないかと考え、より低エネルギーなプロセスである窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積 (PLD) 法による a-ZnON 薄膜の作製を試みた。

ターゲットには  $ZnO$  焼結体を用い、KrF エキシマレーザーでアブレーションして無アルカリガラス基板に堆積した。電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマソースで活性化した窒素をプロセスガスとして供給し、基板上で反応させた。はじめにエキシマレーザーのフルーエンスをパラメータとし、X 線回折 (XRD) により試料の結晶性を評価した。その結果、フルーエンスを下げることで、回折ピ

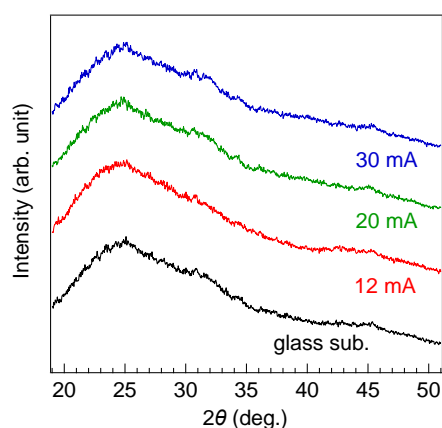


図 1. a-ZnON 薄膜の XRD パターンと  $I_{\text{ECR}}$  の関係

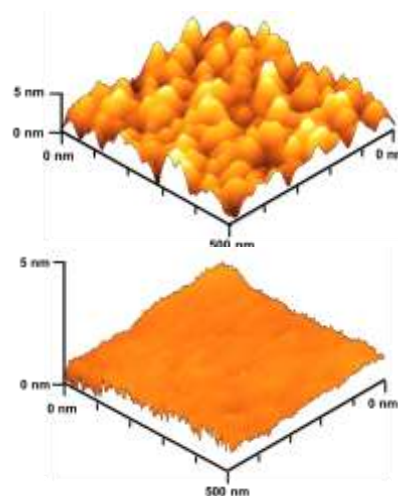


図 2. a-ZnON 薄膜の AFM 像。(上)  $I_{\text{ECR}} = 13 \text{ mA}$ , (下)  $I_{\text{ECR}} = 30 \text{ mA}$

ークが消失した(図 1)。これは、アブレーション粒子の運動エネルギーの減少によって結晶化が抑制されるためと考えた。さらに、作製した薄膜の化学組成を弾性反跳粒子分析法(ERDA)で評価したところ、ECR プラズマソースの入力電流値  $I_{\text{ECR}}$  が  $35 \text{ mA}$  より大きい場合に化学組成がほぼ一定の薄膜( $ZnO_{0.31}N_{0.46}$ )が得られることがわかった。 $I_{\text{ECR}}$  が小さい場合、 $ZnO_{0.31}N_{0.46}$  薄膜表面には粒状の構造がみられたが、 $I_{\text{ECR}}$  を増やすと平坦になり、微結晶の抑制が示唆された(図 2)。作製した  $ZnO_{0.31}N_{0.46}$  薄膜の電気輸送特性を図 3 に示す。高  $I_{\text{ECR}}$  で作製した薄膜では、平均

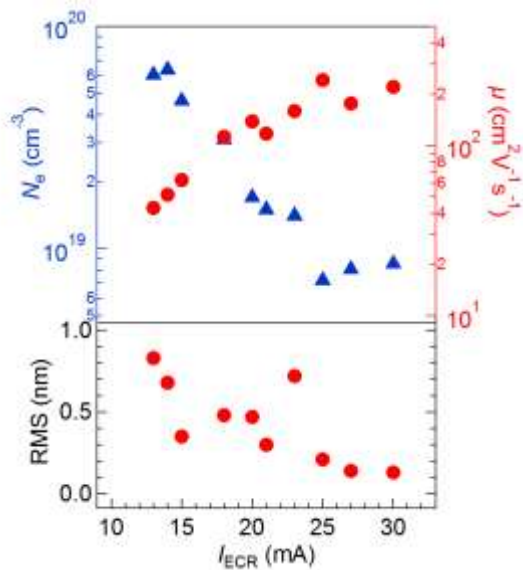


図3. 様々な  $I_{\text{ECR}}$  で作製した a-ZnON 薄膜のキャリア密度、ホール移動度と表面荒さ (RMS 値)。

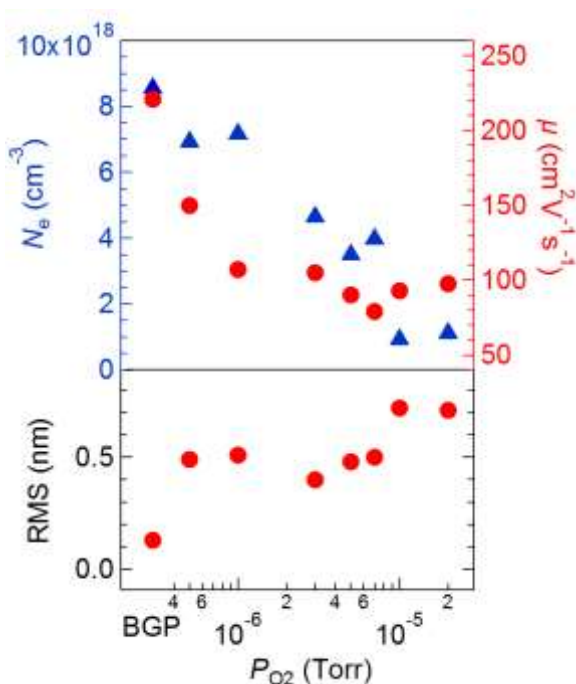


図4. 様々な  $P_{\text{O}_2}$  で作製した a-ZnON 薄膜のキャリア密度、ホール移動度と表面荒さ (RMS 値)。  $I_{\text{ECR}}$  は 30 mA に固定した。

二乗荒さ(RMS)が減少して平坦な膜となると同時に、キャリア密度の減少と移動度の上昇が観察された。特に移動度は、先行研究の約2倍にあたる  $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  にも達した。これは、ZnO や  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  の多結晶薄膜を超える極めて高い

値で、a-ZnON の非晶質半導体としての優れたポテンシャルを示している。

高移動度の起源としては、上述の通り微結晶の抑制を第一に考えているが、XRD は微結晶に対する感度が低い。実際、今回評価したすべての試料において、回折ピークは観測されていない。そこで、透過電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察を試みた。しかし、TEM 試料作成プロセスにおける加熱 (接着剤の固化) や、電子ビーム照射によって微結晶が生成してしまったため、移動度と薄膜の微細構造の関係を明らかにするには至っていない。広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) などによる評価を検討している。

## 2. 2 酸素/窒素比と電気輸送特性の関係

$I_{\text{ECR}}$  の制御によって得られる a-ZnON 薄膜は、化学組成が  $\text{ZnO}_{0.31}\text{N}_{0.46}$  でほぼ一定のため、酸素/窒素比と電気輸送特性の関係については不明であった。そこで、窒素ラジカルと同時に酸素ガスを導入することで、酸素/窒素比の制御を試みた。ERDA による組成分析の結果、酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) が  $1 \times 10^{-5}$  Torr 未満では酸素窒素比はほぼ一定であった。一方で、 $P_{\text{O}_2} = 5 \times 10^{-7}$  Torr 程度の酸素ガスを導入した時点で表面粗さは大きく増大し、移動度も約半分 ( $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) に減少した(図4)。これは、成膜時の酸素ガスの導入によって ZnO 微結晶が生成したためと考えられ、2. 1と同様の“非晶質性の高い a-ZnON 薄膜”における酸素/窒素比と電気輸送特性については現時点で明らかでない。

## 3. まとめ

窒素プラズマ支援 PLD 法を用いることで、a-ZnON 薄膜中の微結晶の生成を抑制し、先行研究の約2倍の高移動度薄膜の作製に成功した。この結果は非晶質半導体としての a-ZnON の高いポテンシャルを示すと同時に、実用上重要なスパッタリング法でも、プロセスガスの変更による飛来粒子の運動エネルギー低減や、基板冷却などの対策を施すことで微結晶の生成を抑制できる可能性を示唆するものである。

謝辞

ERDA 測定では筑波大学の関場大一郎講師、東京大学の松崎浩之教授にご協力いただきました。感謝いたします。

## 【参考文献】

- [1] H. Kim et al., Scientific Reports 3 (2013) 1459.
- [2] Y. Yang et al., Journal of Applied Physics 7 (2009) 074512.
- [3] E. Lee et al., Scientific Reports 4 (2014) 4948.