

(様式第4号)

XAFS 測定によるニオブドープ酸化チタン薄膜の構造解析
Structure analysis of Nb doped TiO₂ using XAFS measurement

藤吉国孝*、中田邦彦**
Kunitaka Fujiyoshi* , Kunihiko Nakata**

*福岡県工業技術センター化学繊維研究所、**住友化学株式会社情報電子化学品研究所
* Fukuoka Industrial Technology Center, Chemical & Textile Research Institute
** Sumitomo Chemical Co., Ltd, IT-Related Chemicals Research Lab.

1. 概要

ニオブドープ酸化チタン薄膜を作製して還元アニーリングすると導電性が発現するが、出発原料が同一の組成でも、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きく変化する。そこで本研究では、ニオブドープ酸化チタン薄膜の Ti K 端の XAFS 測定を実施し、薄膜の構造解析を行った。その結果、シート抵抗が大きな薄膜では、市販 TiO₂ 粉末に類似したスペクトルを示した。一方、シート抵抗が小さな薄膜では、スペクトル形状が少し変化しており、薄膜中に導電性に寄与する酸素欠損が導入されたことで、Ti の 6 配位構造が一部崩れていると考えられる。

(English)

When Nb doped titanium oxide thin film was annealed in reduction condition, the film become a conductor. But the sheet resistance of this thin film depends on the preparing condition of this thin film. In this study, Structure analysis of Nb doped TiO₂ thin film was conducted by using Ti K-edge XANES measurement. The spectrum of Nb doped titanium oxide thin film which shows large sheet resistance is similar to the spectrum of commercial TiO₂ powder. On the other hand, the spectrum of Nb doped titanium oxide thin film which shows small sheet resistance is different from the spectrum of commercial TiO₂ powder. And this result indicates that this film contains the oxygen defects.

2. 背景と研究目的：

ニオブドープ酸化チタンは近年発見された透明導電性材料であり、ITO 代替材料として大きな注目を集めている¹⁾。その導電性は酸素欠損によるキャリア電子が担っており、実際にニオブドープ酸化チタン薄膜を作製し、還元アニーリングにより酸素欠損を導入することで導電性が発現する現象が報告されている²⁾。一方、われわれがニオブドープ酸化チタン薄膜を作製して還元アニーリングすると、出発原料が同一の組成でも、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きく変化することが判った。

そこで以前ガラス基板上に作製したニオブドープ酸化チタン薄膜の Ti K 端の XAFS 測定を実施したところ、XANES スペクトルは測定できたが、ガラス基板中に微量に含まれていた Ba の L_{III} 端の吸収が Ti K 端の EXAFS 領域に見られたことから、EXAFS 解析はできなかった³⁾。

そこで今回は、Ba を含まない石英基板上にニ

オブドープ酸化チタン薄膜を作製し、Ti K 端の XAFS 測定を実施することを目的とした。具体的には、同一組成の出発原料を用い、薄膜作製条件によってシート抵抗が大きな薄膜と、シート抵抗が小さな薄膜を作製し、Ti K 端の XANES スペクトルを比較した。更に、Ti K 端の EXAFS 解析を行い、配位数や隣接原子間距離とシート抵抗との相関関係について検討した。

3. 実験内容：

ガラス基板上に、作製条件を変えて膜厚約 50nm のニオブドープ酸化チタン (Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₂) 薄膜を作製し、シート抵抗を測定した。このうち、シート抵抗が小さいもの (sample No. TN-7)、大きいもの (sample No. TN-6) の 2 種類について、転換電子収量法を用いて Ti K 端の XAFS 測定を行った。また、市販の酸化チタン粉末 (石原産業 (株) 製 ST-01) を窒化ホウ素と混合してペレット状にしたものについて、透過法を用いて Ti K

端のXAFS測定を行った。いずれの測定も、SAGA-LS11ビームラインを使用した。Ti K 端の EXAFS スペクトルは、(株)リガク製の REX2000 を用いて、バックグラウンド処理し、EXAFS 振動データを抽出し、 k^2 の重み付けをし、フーリエ変換することで動径構造関数を導出した。

4. 結果、および、考察：

市販 TiO_2 粉末、TN-6 と TN-7 の Ti K 端の XANES スペクトルを図 1 に示す。全ての試料で、4965eV ~ 4975eV にプリエッジピークと、4975 ~ 5010eV にブロードなピークが見られた。

4975 ~ 5010eV のブロードなピークに着目すると、市販 TiO_2 粉末と TN-6 のスペクトルには、4978eV (図 1(4))、4993eV (図 1(5)) と 4997eV (図 1(6)) にショルダーが見られるが、TN-6 では見られなかった。

プリエッジピークに着目すると、市販 TiO_2 粉末と TN-6 のスペクトルには、Ti の 6 配位構造に由来する 4967eV (図 1(1))、4969eV (図 1(2))、4972eV (図 1(3)) に 3 つのピークが見られた。一方、TN-7 のスペクトルではなだらかになっており、明確な 3 つのピークは見られなかった。

以上のことから、シート抵抗の小さい TN-7 では、薄膜中に導電性に寄与する酸素欠損が導入され、Ti の 6 配位構造が一部崩れていると考えられる。

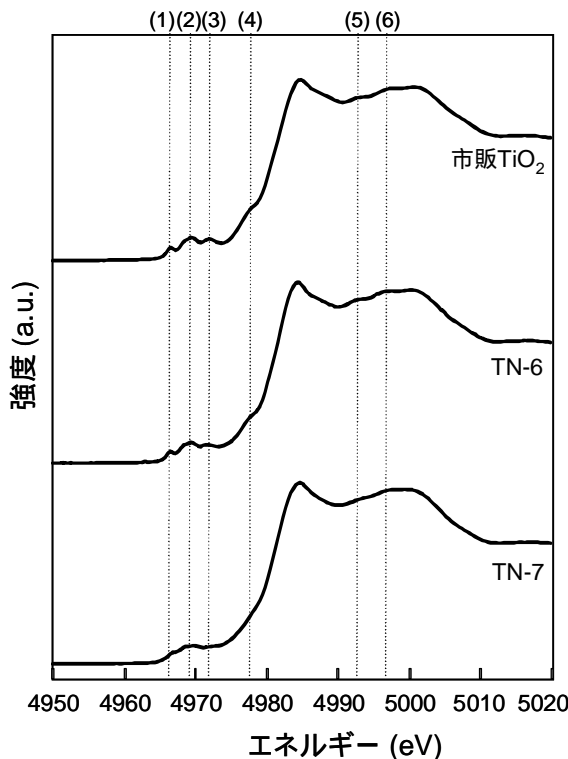


図 1 石英基板上 $\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜の Ti K 端の XANES スペクトル (TN-6 : シート抵抗が大きいもの、TN-7 シート抵抗が小さいもの)。比較のために市販 TiO_2 粉末のものも示した。

次に、市販 TiO_2 粉末、TN-6 と TN-7 の Ti K 端の EXAFS スペクトルから導出した動径構造関数を図 2 に示す。図 2 中、約 1.5 の極大ピーク、即ち、第一近接原子間距離に大きな違いは見られなかった。一方、図 2 中、約 2.5 の極大ピーク、即ち、第二近接原子の形状に違いが見られ、ニオブドープの影響が推察される。

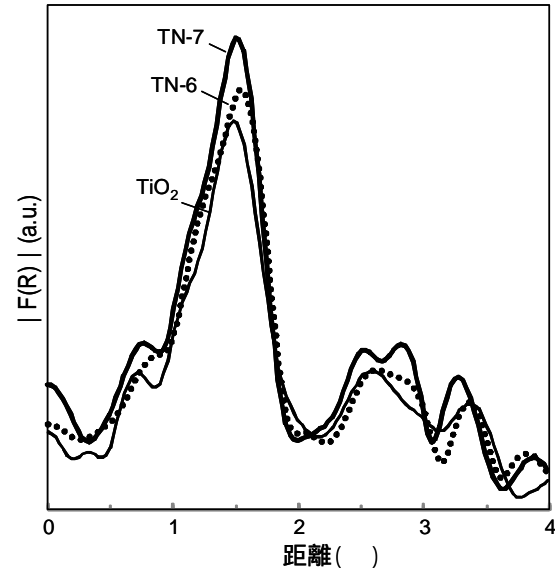


図 2 石英基板上 $\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$ 薄膜の Ti K 端の EXAFS スペクトルから導出した動径構造関数 (TN-6 : シート抵抗が大きいもの(点線)、TN-7 シート抵抗が小さいもの(太線))。比較のために市販 TiO_2 粉末のもの(細線)も示した。

5. 今後の課題：

Ti K 端の EXAFS スペクトルから更に、第一近接ピークを抽出し、最小二乗法によるフィッティングを行い、構造因子である隣接原子間距離、デバワラー因子を求め、シート抵抗との相関関係について検討する。

6. 論文発表状況・特許状況

本測定結果に関し、現在、論文発表、特許出願の実績は無い。

7. 参考文献

- 1) 一杉太郎、植田敦希、長谷川哲也；セラミックス 42(2007)No.1 pp.32-36
- 2) 古林寛、一杉太郎、日本物理学会誌、61、589-593(2006)
- 3) 藤吉国孝、九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (課題番号 090426N)

8. キーワード

・透明導電性材料

透明かつ電気を通すという特異な性質を有する材料であり、表示素子用電極、太陽電池用電極、タッチパネルなどに用いられている。

