

フレキシブルデバイス用透明導電膜としての IGZO の
In および Ga の局所構造解析
Fluorescence XAFS Analysis of the In and Ga-site Configuration in
IGZO for Application to Flexible Transparent Conductive Oxides Films

永元 公市, 原 務, 萩原 佳明, 西嶋 健太, 森岡 孝至
Koichi Nagamoto, Tsutomu Hara, Yoshiaki Hagihara, Kenta Nishijima, Takashi Morioka

リンテック株式会社技術統括本部研究所
Research Center, LINTEC Corporation

透明導電膜として酸化亜鉛にドーパントとして酸化インジウム、酸化ガリウムを添加した IGZO フィルムを検討した。ガラス基板上にマグネトロンスパッタリング法により IGZO 膜を 100 nm 厚みを無加熱で成膜した。Ga および In の K 吸収端からの XAFS スペクトルから局所構造解析を試みた。酸化インジウム添加量を変化させたサンプルを 4 種類準備して、サンプル間での In の局所構造解析を目的とした。酸化インジウム量が 0.3 wt% のサンプルにおいても XANES スペクトルを得ることが出来た。現在詳細な局所構造解析に取り組んでいる。

キーワード： 透明導電膜、酸化亜鉛、IGZO、マグネトロンスパッタリング、XAFS

背景と研究目的：

太陽電池や有機 LED に代表される光電変換エネルギーデバイスは、これからのサステナブル社会には必要不可欠なデバイスである。次世代デバイスとして位置付けられているフレキシブル太陽電池や有機 LED 照明は軽量性、屈曲性が特徴であり湾曲した部分等のこれまで設置が困難であった場所への適用が可能となる。これまで捨てていた、あるいは活用できなかった箇所へフレキシブル太陽電池や有機 LED 照明を適用することで、「根こそぎ発電」や「低消費電力化」が期待されている。これらのフレキシブルデバイスには電極として、透明導電膜が必要不可欠である。

現在は透明導電膜として希少元素であるインジウム(In)を主成分とした ITO(酸化錫をドーブした酸化インジウム)が主流である。希少元素を主成分とした使用した ITO は In の安定供給や価格に対して不安定な課題を持っている。

一方希少元素をほとんど使用しない透明導電膜として、酸化亜鉛系透明導電膜が挙げられる。ガリウムをドーパントとして使用した酸化亜鉛系透明導電膜(GZO)は優れた透明性と電気特性を示している。しかしながら酸化亜鉛系透明導電膜は ITO と比較して湿熱環境下での電気特性の劣化が著しい課題を有している。

2つの透明導電膜 ITO および GZO の課題を解決し、各々の長所を兼ね備える透明導電膜の開発が期待されている。すなわち以下の項目を兼ね備える透明導電膜の開発が急務である。

- (1) 希少元素を必要最小限しか使用せずに電気、光学特性を満たすもの
- (2) 産業的利用として、湿熱環境下で実用上問題ない特性変化であること(耐久性)
- (3) フレキシブルデバイスに適用可能な透明導電膜

研究の意義、目的：

上記社会的背景を鑑みて、我々はフレキシブル基板(プラスチック基板)に透明導電膜として酸化亜鉛系材料を検討している[1]。GZO に対しては、プラスチック基板と GZO の界面にガスバリア層を設けることにより、湿熱環境下で電気・光学特性が維持できることを見出している[2]。

また酸化亜鉛系透明導電膜自身の湿熱性を改善するような取組も報告されている[3]。我々は酸化亜鉛系透明導電膜に対して第 1 ドーパントとして酸化ガリウムを、第 2 ドーパントとして酸化インジウムを添加した系を検討している。本研究の目的は、微量添加した In がどのような役割を果たしているのか構造解析することである。In および Ga の局所構造を調べることにより、湿熱環境下に対する In 添加効果を推察することである。XAFS 測定による局所構造解析、薄膜 X 線回折、

透過型電子顕微鏡写真等から In 微量添加系での IGZO の構造解析を行う。ガラス基板上に成膜した微量 In 添加 IGZO の構造解析を行うことが本研究の意義である。ガラス基板上での微量 In 添加 IGZO の構造を把握することで、プラスチック基板に対する取組が加速でき実用化への提案が期待できる。

実験：

(1)測定資料

100 mm 角のガラス基板にマグネトロンスパッタリング法により、目的とする IGZO 薄膜を膜厚 100 nm 成膜した。成膜したサンプルの組成比及び電気特性と光学特性を表 1 に示す。表 1 に示すように 4 つのサンプル全て酸化ガリウムのドーパ量は 5.7 wt % で一定とした。酸化インジウム量は未添加から 5.0 wt% までの 4 水準を作製した。

表 1. XAFS 測定サンプルの組成比と薄膜物性

サンプル名	KN73	KN4	KN28	KN50
酸化ガリウム ドーパ量 (wt%)	5.7	5.7	5.7	5.7
酸化インジウム ドーパ量 (wt%)	0	0.3	1.0	5.0
酸化亜鉛 (wt%)	94.3	94.0	93.3	89.3
比抵抗値 (ohm·cm)	9.4×10^{-4}	1.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.3×10^{-3}
Hall 移動度 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	11.5	11.1	9.7	7.3
全光線透過率 (%)	82.7	83.7	83.6	83.6
X 線回折 (002)の 格子定数 l_a (Å)	5.240	5.245	5.243	5.252
X 線回折 (100)の 格子定数 l_a (Å)	3.247	3.246	3.250	3.257

(2) XAFS 測定

ビームライン BL14B2 にて 19SSD を用いた蛍光法にて測定を行った。測定対象元素は構成元素である In-K、Ga-K、Zn-K の各々の K 吸収端を、複数回のクイックスキャンによるスペクトルの積算を実施した。

結果および考察：

酸化インジウムを添加することで、比抵抗値が上昇する傾向が見られ、さらに Hall 効果測定結果から、Hall 移動度は酸化インジウムの添加とともに低減することが確認された(表 1)。また X 線回折結果から c 軸(002)、a 軸(100)の格子定数は酸化インジウムの添加と共に大きな値になっていることが判明した。このように酸化インジウムを添加することで、IGZO 薄膜の構造が変化し、電気特性や光学特性に影響を与えることがわかった。このような IGZO 薄膜の各元素の局所構造解析を行った代表的な結果を図 1 に示す。膜厚 100 nm の薄膜サンプルにおいても、微量添加(重量比として 5.0 wt%以下)の In-K 吸収端に関して XAFS スペクトルは得ることが出来た(図 1)。また Ga-K 吸収端および Zn-K 吸収端についても目的とするスペクトルを得た(図 2、図 3)。In、Ga、Zn の各々の各元素の最近接の結合距離を算出すべく、詳細な解析を進める。

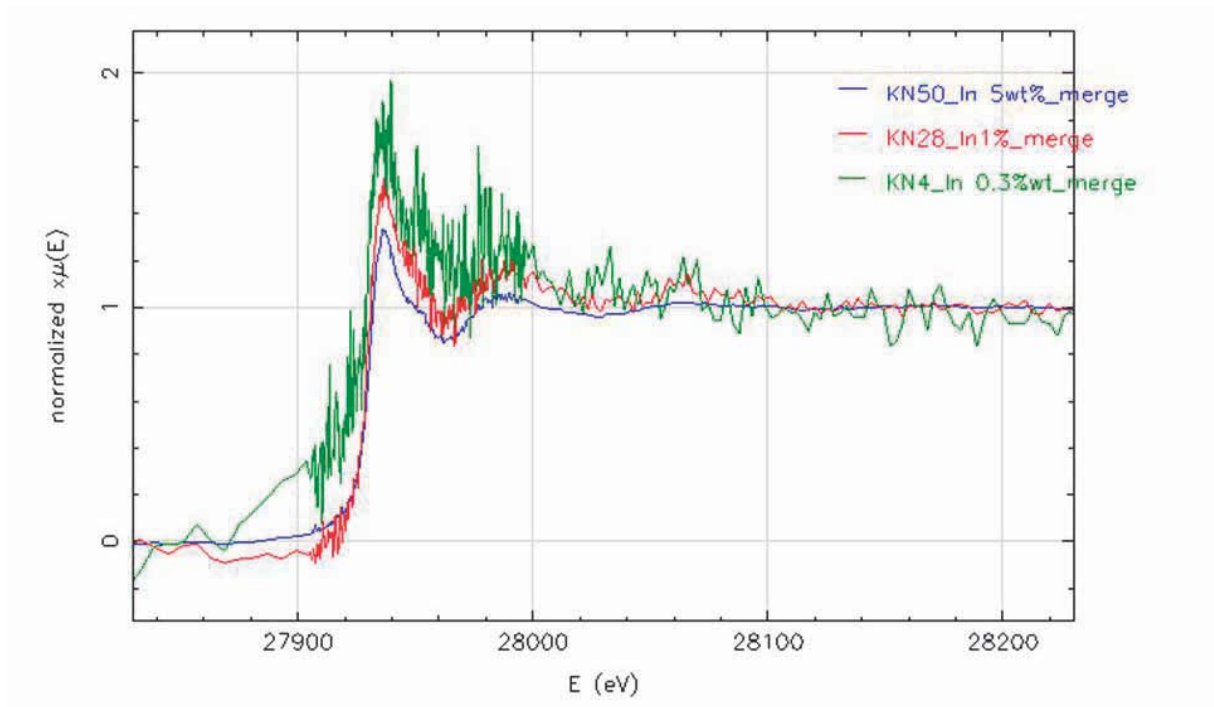


図 1. In-K 吸収端の XAFS 測定スペクトル

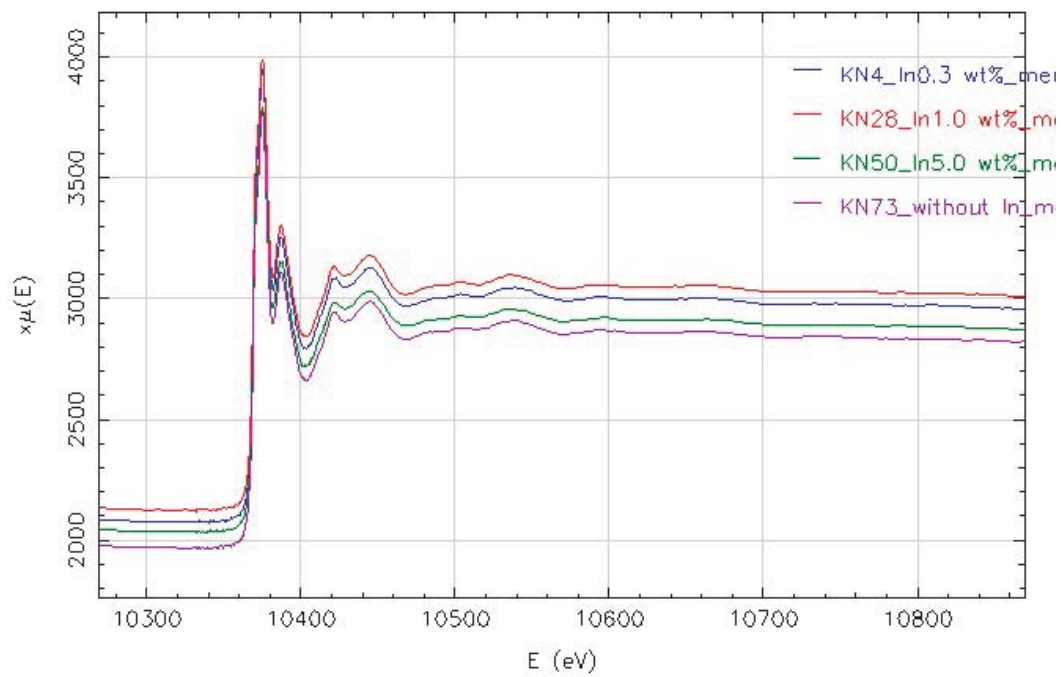


図 2. Ga-K 吸収端の XAFS 測定スペクトル

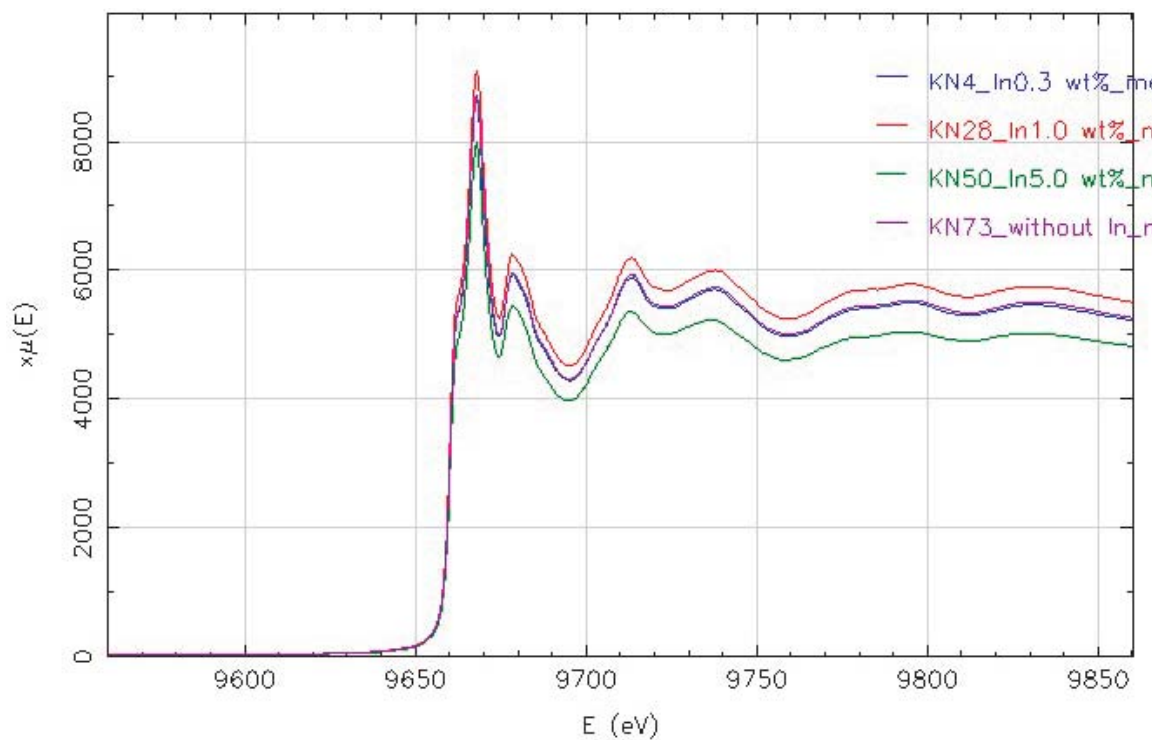


図3. Zn-K 吸収端の XAFS 測定スペクトル

今後の課題：

XAFS 測定を行い、スペクトルを得る事は出来た。今後の課題として微量添加 In の局所構造解析が重要である。最近接元素の結合距離を見積もりこれまでの報告例との比較を行う。またバルク構造における化学的結合情報を XPS で詳細に解析を行う予定である。

参考文献：

- [1] K. Nagamoto et al., *Thin Solid Films*, **520**, 1411, (2011).
- [2] 永元公市 他、特許国際公開番号 WO211/102198
- [3] Y. Sato et al., *Thin Solid Films*, **520**, 1395, (2011).