

「透明電極IZO膜の非晶構造および電子状態解析」

1. 実施課題番号

2005B0911, 2005B0924

2. 実験責任者

出光興産株式会社 中央研究所 島根 幸朗

3. 共同実験者

井上 一吉, 矢野 公規, 筈井 重和, 渋谷 忠夫, 吉仲 正浩, 安藤 誠人,
梅木 孝, 順毛 直憲 (出光興産)
宇都野 太, 姿 祥一, 植木 篤 (東京大学)

4. 使用ビームライン

BL46XU, BL47XU

5. 実験結果

(1) 背景

透明導電膜 IZO (アイ・ゼット・オー)[®] ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) は, 安定した非晶質であり, 一般的な透明導電膜である ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) とは異なった特徴を持っている。IZO は非晶質であることで優れた表面平滑性およびエッチング加工性を持つが, 優れた導電性も合わせ持つことから, 液晶ディスプレイにおける高精細 TFT 電極として用いられている。非晶性透明導電膜のさらなる高性能化を達成するためには, IZO が非晶質ながら優れた導電性を示す本質を解明することが必要である。このためには, 構造化学的な検討から考察を行うことが重要となるが, 非晶質ゆえに構造に関する知見は明確でない。

薄膜であり非晶質である IZO に対して, 従来の手法で構造解析を行うことは困難であったが, 今回, 放射光 X 線を利用することにより, IZO の非晶構造解析・電子状態解析を行い, 導電機構について考察した。

(2) 実験

ア. 微小角入射 X 線散乱法による非晶構造解析

我々は, 薄膜試料の非晶構造解析法として, SPring-8 放射光を利用した微小角入射 X 線散乱 (GIXS) による検討を 2004B より開始した。GIXS 法の特徴として, 薄膜表面で全反射を起こす条件で X 線を入射することにより, 基板からの散乱を含まない, 薄膜表面 (深さ数 nm) からのみの散乱を得ることが可能になる。昨年度は本検討手法を確立するため, 非晶 In_2O_3 膜での測定・解析を行った。

GIXS による X 線散乱曲線をフーリエ変換して得られた非晶 In_2O_3 膜の動径分布関数を図 1 に示す。酸素が 6 配位した In の八面体構造が稜共有した In-In 相関距離 (図 2 の A) と頂点共有した In-In 相関距離 (図 2 の B) にそれぞれ対応したピークが得られた。この GIXS により得られた動径分布関数を満たす非晶構造モデルを分子動力学-逆モンテカルロ法により, 構築することができた。(Utsuno *et al.*, Thin Solid Films(2006).)

そこで今回、IZO に関しての測定・解析を実施し、IZO 非晶構造の特徴を明確化し、非晶構造モデルを構築することを試みた。測定は、BL46XU に設置された多軸回折計を用い、入射 X 線のエネルギーは 22keV で行った。試料は、シリコンウエハー上にスパッタ成膜した 150nm 厚の膜を用いた。

種々の成膜条件により作成した IZO 膜の動径分布関数を図 3 に示す。In-In 相関ピーク部分を拡大している。In₂O₃ 非晶膜と比較して、IZO は、稜共有 A が多く保たれたまま、Zn 導入により頂点共有 B が乱れた非晶構造になっていることがわかった。

酸化インジウム系導電膜においては、インジウムの 5s 軌道が電子の移動路になる。よって、隣接するインジウム同士の距離が短いほど 5s 軌道の重なりが多く、電子が流れ易くなると言える。IZO において、距離が短いインジウム同士の相関ピーク A が多いことは、電子の移動路がより多く確保されていることになり、これが先に見た、IZO が非晶質ながら移動度が高いことの原因になっていると考えている。

さらに今回得られた動径分布関数を用いて、分子動力学-逆モンテカルロ法による計算から IZO 非晶構造モデルを構築中である。

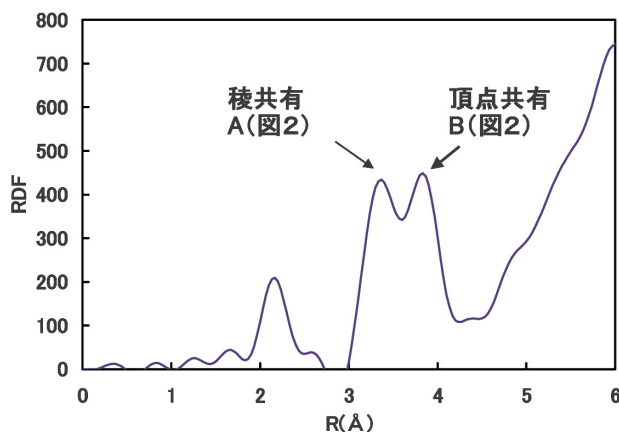


図 1. 非晶 In₂O₃ 膜の動径分布関数

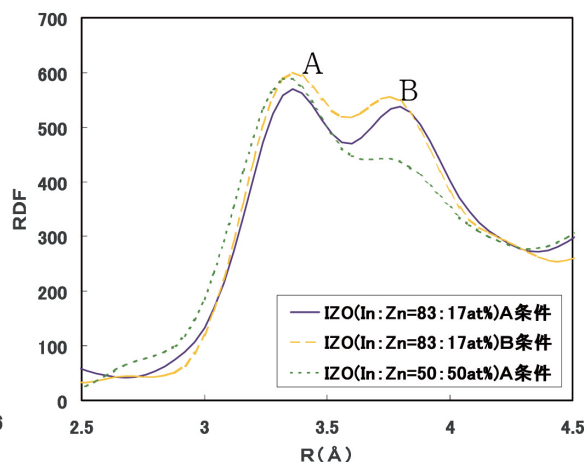


図 3. IZO 膜の動径分布関数

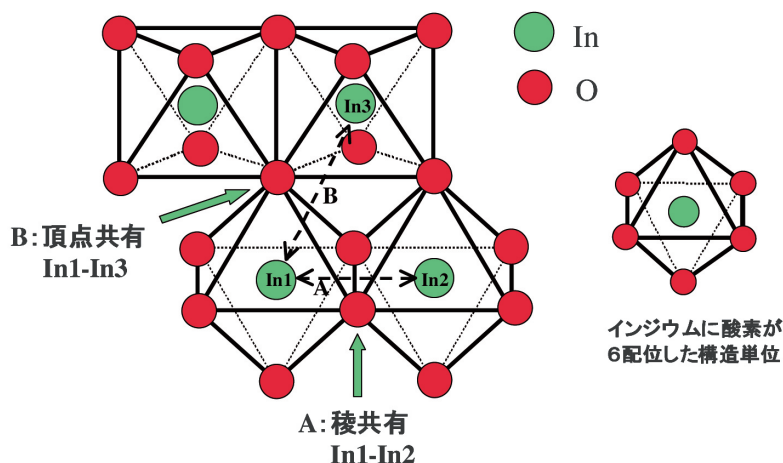


図 2. In₂O₃ の構造モデル・概略図

イ. 硬X線光電子分光法による電子状態解析

導電機構を解明するためには、電子構造を明らかにすることが有用であり、例えばバンド計算による検討が考えられる。一方、実測による電子構造として、光電子分光による価電子帯～伝導帯の電子状態の測定がある。ただし、一般の実験室装置でのX線光電子分光では、表面付近の情報しか得ることができない。そこで、今回、バルクでの電子状態が測定可能な、放射光を利用した硬X線光電子分光 (HX-PES) の適用を試みた。

測定は、BL47XUにおいて、X線エネルギー8keVで行った。

In₂O₃膜の酸素 1s のスペクトルを、実験室装置での結果との比較で図4に示す。実験室装置で見られた表面吸着酸素によるピーク成分が、HX-PES ではほとんど見られず、表面でなくバルクの情報が得られていることが確認できた。

価電子帯～伝導帯でのスペクトルを図5に示す。キャリア電子の存在に由来する伝導帯でのピークを明確に観測することが可能であった。IZO膜と結晶ITO膜の比較では、結晶ITOは、Sn添加により、キャリア電子数が増加しているが、そのキャリア電子の伝導帯へ充填の様子がきれいに観測できることがわかった。

本手法を用いることにより、導電薄膜のバルクでの電子状態の観測が可能であることが確認できたことから、今後、本データとバンド計算結果の比較等を行い、IZOの電子構造の特徴を明確化してゆく。

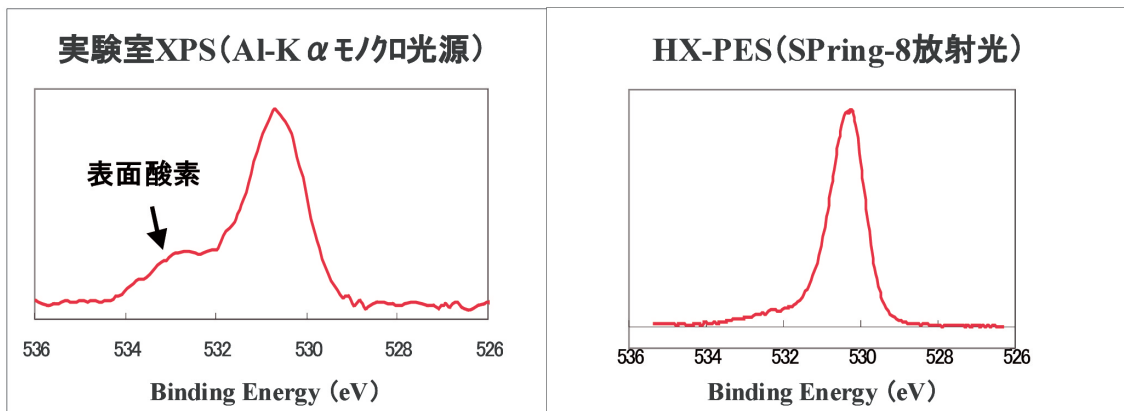


図4. 酸素1sスペクトルの比較 (In₂O₃膜)

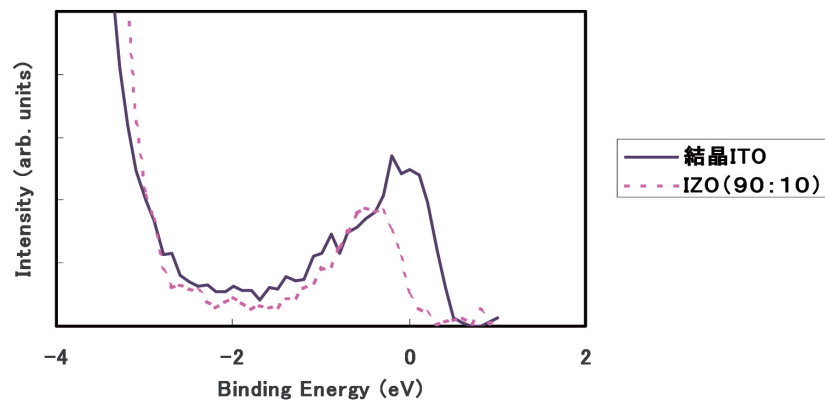


図5. 価電子帯～伝導帯でのスペクトル