

X 線吸収微細構造(XAFS)分光法における非晶質導電膜の構造解析 Structural Analysis of Amorphous Conductive Films by XAFS

川嶋 浩和, 渋谷 忠夫, 笠見 雅司, 寺井 恒太, 後藤 健治, 江端 一晃, 南新 健児
Hirokazu Kawashima, Tadao Shibuya, Masashi Kasami, Kouta Terai, Kenji Gotou, Kazuaki Ebata,
Kenji Minamishin

出光興産株式会社 先進技術研究所
Idemitsu Kosan.CO.Ltd. Advanced Technology Research Laboratory

X 線吸収微細構造(XAFS)分光法により非晶質透明電極材料 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ (以下 ITZO[®])薄膜の構造解析を行なった。Sn-K 吸収端における XAFS 測定から、ITZO[®]薄膜における Sn 元素周辺は SnO_2 と同様の構造を有している。また、In-K 吸収端および Zn-K 吸収端の測定からは非晶質透明電極材料 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (以下 IZO[®])薄膜と同様な構造を有しており、Zn-O 構造が非晶質構造を安定化させていると考えられる。

キーワード： 透明電極材料、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ (ITZO[®])、非晶質、構造解析、XAFS 法

背景と研究目的：

近年、液晶ディスプレイ等の普及に伴い、ITO($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)薄膜をはじめとする透明電極材料の需要が高まっている。我々は非晶質透明電極材料として IZO[®]($\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$)薄膜を開発し[1]、IZO[®]ターゲットの販売事業を行っている。また、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ に SnO_2 を添加することにより、高い導電性を保ちながらもプロセス特性や仕事関数を制御できる非晶質透明電極材料 ITZO[®]($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$)薄膜を開発した。電気特性をはじめとする種々の物性制御は ITZO[®]薄膜の構造、特に金属元素と酸素が作る局所配位構造が支配していると考えられる。しかし、これまで ITZO[®]薄膜の配位構造については調べられていなかった。

本課題では、非晶質 ITZO[®]薄膜に対して X 線吸収微細構造(XAFS)分光法による In、Sn、Zn 各金属元素周辺の局所構造解析を行ない、IZO[®]薄膜の結果と比較評価することで非晶質酸化物の構造と電気特性の関係を解明することを目的とした。

実験：

本課題は産業利用 II ビームライン BL14B2 にて測定を行なった。測定試料は ITZO[®]薄膜、IZO[®]薄膜および標準試料として In_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 ZnO を用いた。試料は石英基板上にスパッタリング法によって成膜した薄膜試料であるため、一般的な蛍光法では解析に十分なデータを得ることができない。そこで、本測定では多素子 SSD 検出器を用い、且つ薄膜試料基板を微小角度に傾けて放射光を入射させる斜入射法を用いて測定を行なった。そのような測定手法を用いることで薄膜試料であっても解析に十分なデータを得ることができる。

結果および考察：

図 1 に Sn-K 端での XANES スペクトルを示す。標準試料として SnO および SnO₂ を測定した。図 1 から ITZO[®] 薄膜の XANES は SnO₂ のスペクトルと良く一致しており、ITZO[®] 薄膜中の Sn 元素周りの構造は SnO₂ と同じ配位構造を有することが分かった。一方、In-K 端の XANES スペクトルおよび EXAFS フーリエ変換から、In-O 構造は IZO[®] 薄膜と同じ構造を有している(図 2 参照)。また Zn-K 端の XANES スペクトルおよび EXAFS フーリエ変換も IZO[®] 薄膜とほぼ同じであり(図 3 参照)、In および Zn 元素周りの局所構造は IZO[®] 薄膜と類似の構造を有することがわかった。

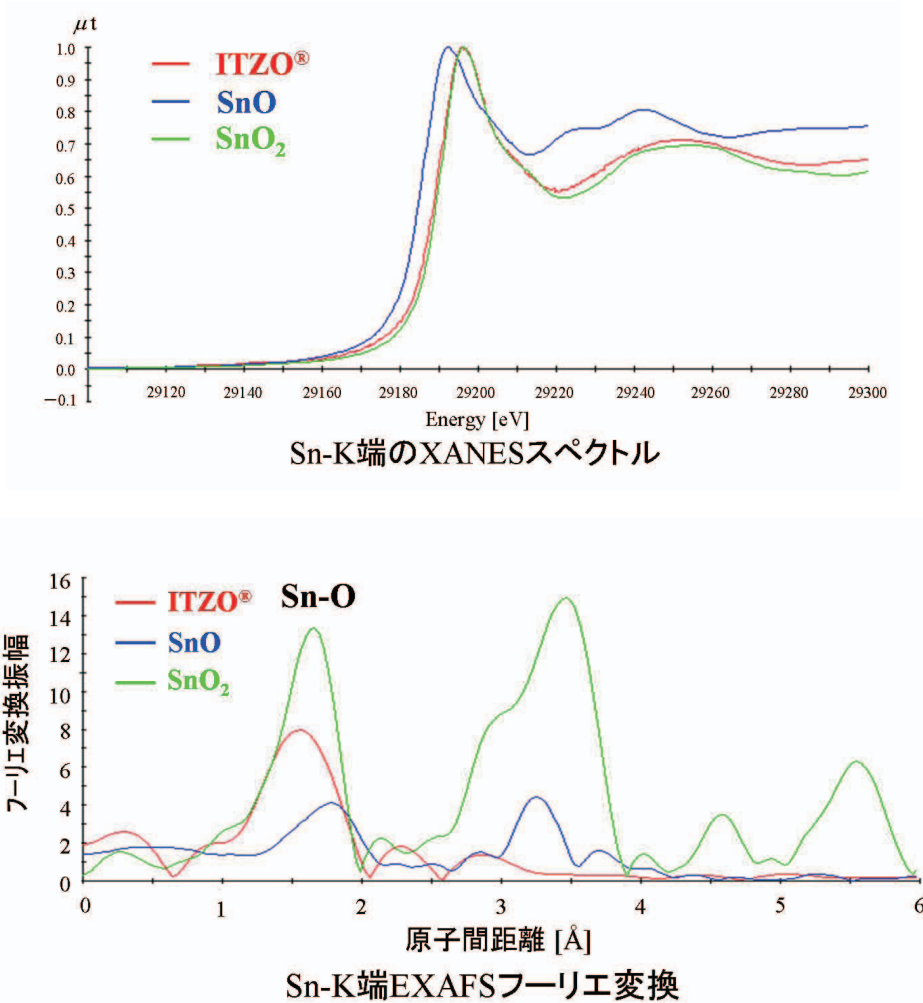


図 1. Sn-K 端の XANES スペクトル(上)と EXAFS フーリエ変換(下)

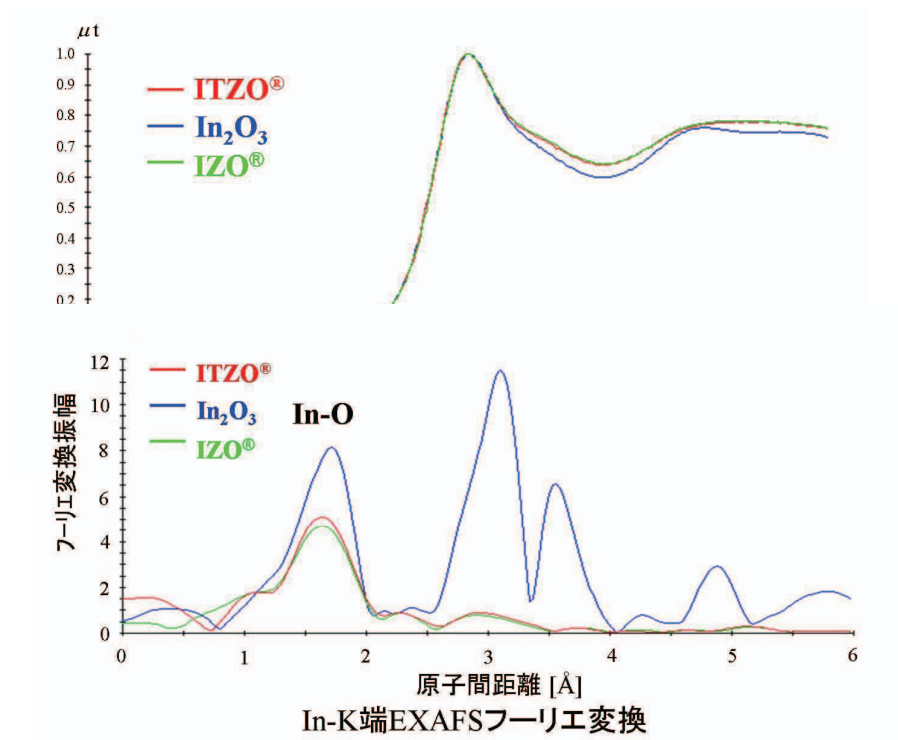


図 2. In-K 端の XANES スペクトル(上)と EXAFS フーリエ変換(下)

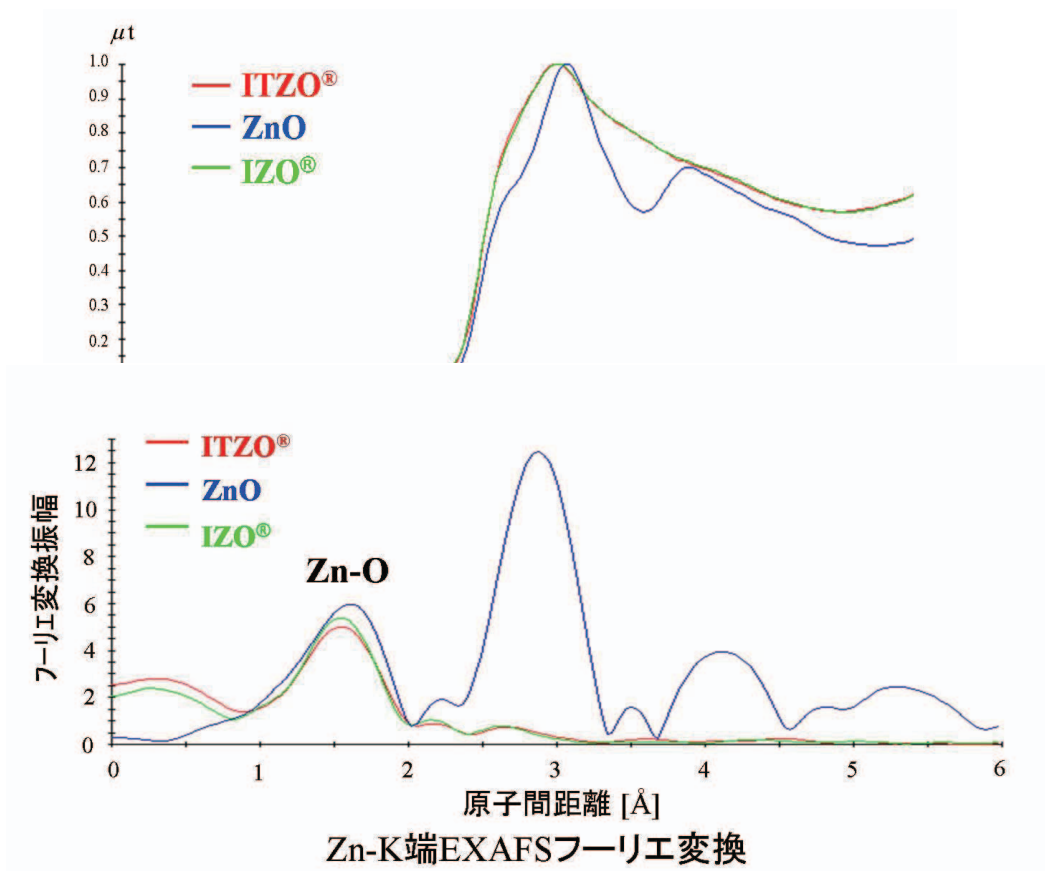


図 3. Zn-K 端の XANES スペクトル(上)と EXAFS フーリエ変換(下)

SnO_2 は SnO_6 八面体を形成し、Snは6配位をとる。従って、ITZO[®]薄膜中のSn元素も6配位構造を有していると言える。このときSnは Sn^{4+} となっており、Sn 5S軌道が電気伝導に寄与すると考えられる。一方、IZO[®]薄膜のXAFSおよび微小角入射X線散乱解析(GIXS)の解析結果から、IZO[®]薄膜は母骨格となる InO_6 八面体の稜共有In-Inと頂点共有In-Inに対して自由度の高い4配位Zn-Oが頂点共有を形成することで非晶質構造を安定化していることが分かっている[2]。今回の測定によってInおよびSnは6配位をとることから、IZO[®]薄膜と同様にITZO[®]薄膜においても4配位Zn-O構造が非晶質構造を安定化させ、 InO_6 および SnO_6 八面体と ZnO_4 四面体で非晶質のネットワーク構造が形成されていると考えられる。

今後の課題：

本課題によりIn、Sn、Znすべての金属元素周りの局所構造を観測することができた。しかし非晶質薄膜においては、XAFS法では第二配位以降の構造を観測することができない。そこで第二配位以降の構造情報についてはGIXS法などの測定し、動径分布関数からその構造を議論することを検討している。また今回の結果と分子動力学による非晶質構造のモデル計算の結果を照らし合わせて議論する。

なお、IZO[®]およびITZO[®]は出光興産(株)の商標登録である。

参考文献：

[1]井上 一吉, 電子材料, Vol.12, pp.38(2004)

[2] F.Utsno *et al.*, Thin Solid Films Vol.516 Issue 17, pp.5818-5821(2007)