

蛍光分光 XAFS 法による第 2 不純物共添加金属酸化物透明電膜 の局所構造と伝導機構の解明 (II)

The XAFS study of relationship between micro structure and conduction mechanism in impurity co-doped transparent conducting metal oxide thin films (II)

宮田俊弘^a, 宇留賀 朋哉^b, 陰地 宏^b, 本間 徹生^b, 南 内嗣^a, 深田 晴己^a
Toshihiro Miyata^a, Tomoya Uruga^b, Hiroshi Oji^b, Tetsuo Honma^b, Tadastugu Minami^a
and Haruki Fukada^a

^a 金沢工業大学光電相互変換デバイスシステム R&D センター,

^b (財)高輝度光科学研究センター

^aKanazawa I.T. OEDS R&D ^b Center, JASRI

本研究においては、不純物共添加酸化亜鉛系透明導電膜である、AZO:V、GZO:V 薄膜等の母体結晶中の酸素欠損の状態、第 1 不純物周囲の母体結晶の局所構造、及び第 2 不純物の膜中への取り込まれ方等のマイクロ構造を XAFS 測定により明らかにし、安定性改善のメカニズムを解明し、同時に AZO:V、GZO:V 薄膜等のさらなる低抵抗率化を実現するための材料設計指針を明らかにする。また、ナノ領域での結晶学的制御技術を確立すると共に、ITO 薄膜に代替可能な AZO:V 及び GZO:V 薄膜等の第 2 不純物共添加 ZnO 系透明導電膜の独自の加工プロセスを開発する。

キーワード： 金属酸化物、透明導電膜、キャリア起源

【背景と研究目的】

<研究の目的、位置付け>近年、加速度的に普及してきている液晶 (LCD) ディスプレイでは、透明電極としてスズ添加 In₂O₃ (ITO) 薄膜が実用されている。しかし、ITO の主原料であるインジウム (In) は地殻埋蔵量が少なく高価な希少金属であり、最近の In の高騰は極めて深刻である。また、日本は、そのほとんど全量を中国からの輸入に依存していることから安定供給にも極めて大きな懸念が生じており、「インジウムクライシス」は 2008 年後半にも起きる可能性があるとするシンクタンクの報告もある。従って、ITO 膜の代替材料の開発は極めて喫緊の課題といえる。この問題の解決策として、申請者らは、ZnO 系透明導電膜材料の採用を提唱し、研究を続けた結果、「Al ドープ ZnO (ZnO:Al)、通称 AZO もしくは Ga ドープ ZnO (ZnO:Ga)、通称 GZO」が ITO の代替材料として最も有望であると確信するに至った。しかし、現在 LCD ディスプレイでは、ITO 透明電極の膜厚が 20~50nm の極めて薄い領域で実用されており、ZnO 系薄膜では、このような極薄の領域において電気的特性が不安定になる致命的な問題がある。これらの不安定性のメカニズムの解明には ZnO 系透明導電膜の点欠陥や転移等の結晶の不完全性等、AZO 及び GZO 薄膜の移動度 (μ) の低下要因となる添加不純物及び格子欠陥並びにこれらの複合体の影響についてのマイクロ視点での解析は不可欠であった。そこで、申請者らは 2006 年 A 期において、マグネトロンスパッタ法、パルスビーム蒸着法及びアークプラズマ蒸着法を用いてそれぞれ作製した Ga 添 ZnO (GZO) 薄膜の XAFS 測定を行った。ビームラインとしては BL37XU を使用し、試料から発生する蛍光 X 線や散乱 X 線を収率の高い湾曲結晶分光器を用いて分光することで、全体の 9 割以上を占める Zn Ka 及び K β 線を除去し、目的の Ga の Ka 蛍光 X 線のみを抽出計測し、Ga-K 吸収端 EXAFS 関数およびそのフーリエ変換を得た。その結果、膜厚 50nm 以下の極薄膜においても GZO 膜が結晶化しており、また Ga の添加量及び作製条件によって、Ga の母体結晶中への取り込まれ方に違いがある可能性があることがわかった。これらの実験から、従来不明であった ZnO 系極薄透明導電膜の不安定性 (熱的、化学的及び高温高湿雰囲気中での電気的特性の安定性) のメカニズムが結晶粒界への酸素の吸着に起因することを明らかに出来た。これらの成果を基に申請者らは最近、極薄膜においても飛躍的に安定性を改善した AZO もしくは GZO 薄膜に対して第 2

不純物を共添加した AZO:X 及び GZO:X 薄膜の開発に成功した。(特許出願済み) 第 2 不純物としては In,Cr,Co 及び V 等が使用可能であるが、特に V は、可視光領域での吸収がなく、透明導電膜の光学的特性を阻害することなく膜の安定性を改善できる極めて有望な材料である。しかしながら、第 2 不純物共添加による安定性改善のメカニズムはまだ不明であり、本格的に ITO 代替材料として ZnO 系透明導電膜を実用化するためには、今回開発に成功した AZO:X 及び GZO:X 薄膜(特に AZO:V 及び GZO:V) の安定性改善のメカニズムをミクロな視点で解析して明らかにし、その結果に立脚した膜作成プロセスの最適化を行うことが不可欠である。

本研究の目的は、①AZO:V、GZO:V 薄膜等の母体結晶中の酸素欠損の状態、第 1 不純物周囲の母体結晶の局所構造、及び第 2 不純物の膜中への取り込まれ方等のミクロ構造を XAFS 測定により明らかにし、安定性改善のメカニズムを解明する。同時に AZO:V、GZO:V 薄膜等のさらなる低抵抗率化を実現するための材料設計指針を明らかにする。②①の結果に基づき、ナノ領域での結晶学的制御技術を確立すると共に、ITO 薄膜に代替可能な AZO:V 及び GZO:V 薄膜等の第 2 不純物共添加 ZnO 系透明導電膜の独自の加工プロセスを開発することにある。

【実験】

AZO:In, GZO:V における In (In-K) と V (V-K) の局所構造解析は、斜入射配置における蛍光 XAFS 測定によって行う。AZO, GZO の Zn (Zn-K) は、転換電子収量法による測定を行った。測定試料としては、ZnO:Al,In (Al, In 添加量 0.1~8at.%)、ZnO:Al,V (Al, V 添加量 0.1~8at.%)、ZnO (ノンドープ)、ZnO:Ga (Ga 添加量 0.5~8at.%)、ZnO:Al (Al 添加量 0.5~3at.%) を準備した。全ての試料はガラス基板上に作製されており膜厚は 20~200nm の物を準備した。

【結果および考察】

当初の計画通り、ZnO、AZO、GZO 及び不純物共添加 AZO 膜等の母体結晶の局所構造、及び第 2 不純物の膜中への取り込まれ方等のミクロ構造の XAFS 測定を行うことが出来た。結果の一例を下図に示す。

