

第2 不純物共添加極薄金属酸化物透明導電膜の結晶構造と電気伝導機構解析

Analysis on electric conduction mechanism and crystallographical structure for impurity-co-doped ultra thin ZnO transparent conducting films

宮田 俊弘^a, 深田 晴己^a, 南 内嗣^a, 廣沢 一郎^b
Toshihiro Miyata^a, Haruki Fukada^a, Tadatsugu Minami^a, Ichiro Hirose^b

^a金沢工業大学光電相互変換デバイスシステム研究開発センター, ^b高輝度光科学研究センター
^aKanazawa I. T. OEDS R&D Center, ^bJASRI/SPring-8

本研究では、AZO:V、AZO:In 薄膜等の、特に膜の付きはじめである膜厚 20 nm 以下の極薄膜における結晶の状態（結晶化度、結晶配向及び結晶子サイズ）を微小角入射 X 線散乱法により明らかにし、安定性改善のメカニズムを解明している。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している。

キーワード： AZO:V 薄膜、AZO:In 薄膜等、マグネトロンスパッタリング、透明導電膜、極薄膜、安定性

研究の目的と位置付け：

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」が極めて近い将来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 20~50 nm 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位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ミクロな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~2008 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 および BL14B2 を使用し、試料から発生する蛍光 X 線と散乱 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 K α 及び K β 線を除き、目的の Ga の K α 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 50 nm 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、特に膜の付きはじめである膜厚 10 nm 以下の領域での結晶構造及び電子状態の解明が、本格的 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不可欠である。

本研究の目的は、① AZO:V、AZO:In 薄膜等の、特に膜の付きはじめである膜厚 20 nm 以下の極薄膜における結晶の状態(結晶化度、結晶配向及び結晶子サイズ)を微小角入射 X 線散乱法により明らかにし、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。② ①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：

極薄 AZO:In, GZO:V における結晶の状態(結晶化度、結晶配向及び結晶子サイズ)の検討を微小角入射 X 線散乱法によって行った。X 線のエネルギーは Zn の蛍光 X 線によるバックグラウンドの増大を避けるため 9.5 KeV とした。偏光因子による測定強度の低減を避けるため散乱ベクトルは鉛直方向に設定した。受光側のコリメーションはソーラースリットとした。測定の結果、図 1 に示すように、AZO 及び GZO 膜の間に、特に膜のつき初めに関係すると思われる膜厚 20 nm 以下の領域での結晶学的な顕著な差があることを明らかに出来た。また、図 2 に示すように、AZO 及び GZO 膜の耐熱特性を評価した結果、GZO 膜において、より優れた耐熱性を実現できることがわかった。

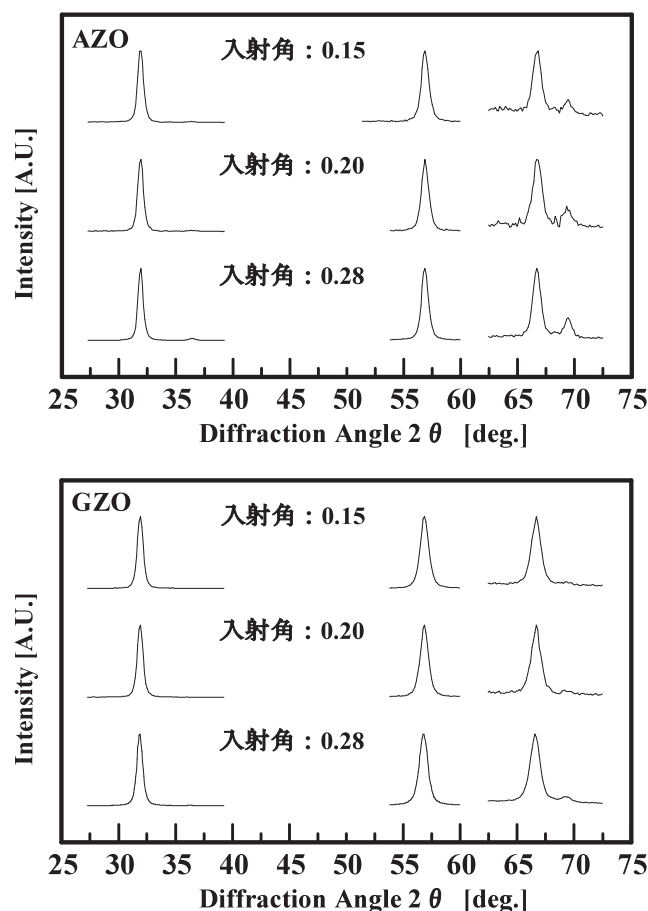


図 1. AZO 及び GZO 薄膜の In-plane X 線回折スペクトル

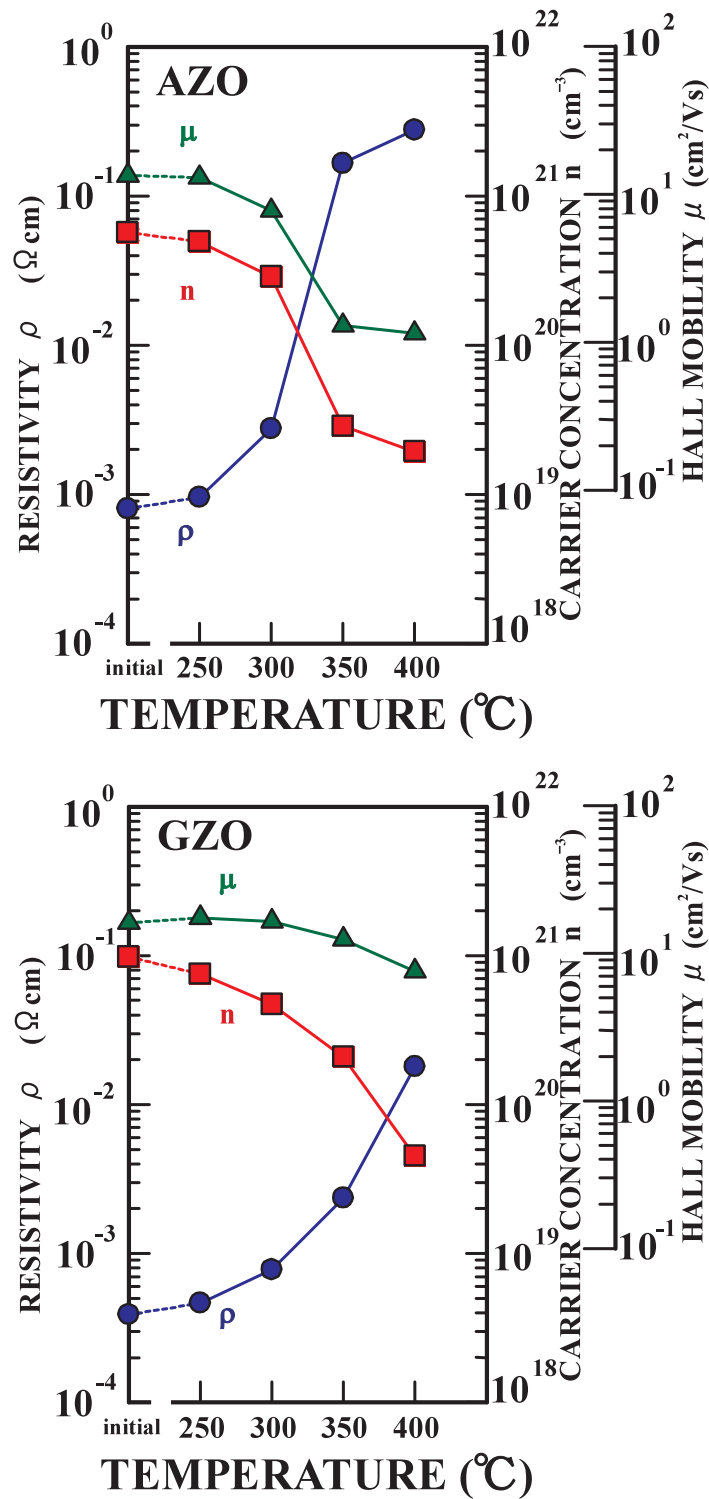


図2. AZO 及び GZO 薄膜の耐熱特性

結果および考察：

解析結果を総合的に考察した結果、AZO における高温耐熱性は主として粒界散乱によって支配されるのに対して、GZO ではイオン化不純物散乱によって支配されていることを明らかに出来た。

今後の課題：

更なる、極薄領域での結晶学的特性を明らかにすると共に、断面 TEM 観察等の分析手法を組み合わせて、膜の耐熱及び耐湿特性と結晶学的特性との関係を明らかにしていく予定である。