

X線吸収分光法によるインジウム・スズ・酸化物薄膜の加熱下での局所構造その場観察

In-situ Structure Analysis of Tin-doped Indium Oxide Thin Film during Annealing by X-ray Absorption Spectroscopy

待永 広宣, 宮崎 司, 武田 雄希, 葛田 真郷

Hironobu Machinaga, Tsukasa Miyazaki, Yuuki Takeda, Masato Katsuda

日東電工(株)

Nitto Denko Corporation

プラスチック基板上にスパッタ成膜された非晶質インジウム・スズ・酸化物(以下、ITO)薄膜についてアニール処理過程の in-situ 蛍光 XAFS 測定を実施した。EXAFS 解析から、大気中で加熱した ITO 膜は加熱によって速やかに構造周期性が増大したが、真空下で加熱した ITO 膜は構造周期性が殆ど変化しなかった。この結果から、ITO を加熱すると大気中の酸素を取り込みながら固相結晶化が進行し、真空下では結晶化が著しく阻害されることが示唆された。

キーワード： インジウム・スズ・酸化物、蛍光 XAFS、加熱結晶化、EXAFS

背景と研究目的：

インジウム・スズ・酸化物(以下、ITO)は、液晶ディスプレイや太陽電池など多くのエレクトロニクスデバイスで利用されている代表的な透明導電膜である。ITO 膜をプラスチック基板上にスパッタ成膜した ITO フィルムは、軽量かつフレキシブル性の利点を有し、タッチパネル用の透明電極として使用されている。一般にプラスチック基板の ITO 膜は、スパッタ成膜工程が低温で行われるため非晶質構造が得られやすく、ITO を結晶化させるための後アニール工程が必要である[1]。また、成膜時にはアルゴンガスに加えてごく微量の酸素ガスを供給して放電が行われるが、スパッタ成膜時の酸素供給量は、キャリアの供給源である酸素空孔の生成量や後アニール処理過程での ITO 膜の結晶化速度および結晶化後の導電性に影響を及ぼすと考えられている[2]。産業的には、より短時間で結晶化し、より高い導電性を有する ITO 膜の設計が必要であり、ITO 膜中に取り込まれた酸素量や酸素空孔の定量、および酸素が ITO の結晶化や導電性に及ぼす影響の解明が重要な課題となっている。

一方、アニール処理前の非晶質 ITO 膜の構造評価については研究事例が少なく、非晶質膜における短距離秩序構造が ITO 膜の結晶化に及ぼす影響はよく分かっていない。また、結晶化後の ITO 膜中の酸素についても、成膜条件による酸素導入量や配位構造、酸素空孔量の微妙な差異を定量的に評価する手法が確立されていないのが現状である。ITO 膜において、In や Sn に対する酸素の配位構造や組成比の定量評価が可能となれば ITO フィルムの設計上極めて有用な知見となる。

上述の検討を実施すべく、我々は環境制御、試料加熱が可能な in-situ 蛍光 XAFS 測定用のチャンバーを製作した。このチャンバーを利用し、非晶質 ITO 膜のアニール過程における in-situ 蛍光 XAFS 測定を行い、In 原子周りの酸素の配位数・距離の挙動を評価した。

実験：

今回は、環境制御、試料加熱が可能な in-situ 蛍光 XAFS 測定用のチャンバー(図 1)を用い、BL14B2にて実験を行った。試料は、DC スパッタによって石英基板上に成膜した厚み 120 nm の ITO 薄膜を用いた。ITO 膜中の Sn 濃度は 10 wt%であり、アニール処理前の時点では非晶質構造をとっている。チャンバーには真空排気系や加熱ステージが設置されており、所望の雰囲気・温度における ITO 膜のアニール処理が可能である。また、ステージアライメント機構やチルト機構を備えており、薄膜の蛍光 XAFS 測定が可能である。試料をポリイミドテープで加熱ステージに固定し、150°C で加熱しながら in-situ 蛍光 XAFS 測定(In-K 端)を行った。サンプルへの放射光の入射は斜入射(入射角度 3°)とし、直径 65 mm のポリイミド窓から 19 素子半導体検出器を用いて蛍光 X 線

を取得した。アニール時の雰囲気は大気中および真空中(約 1 Pa)に設定した。

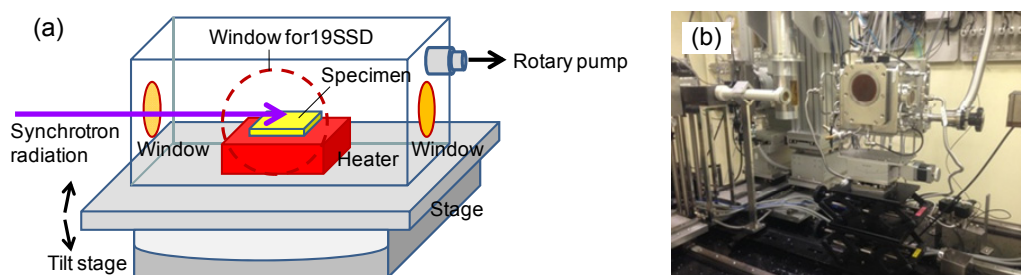


図 1. In-situ 蛍光 XAFS 用環境制御チャンバーの概念図(a)と外観写真(b)

結果および考察：

大気中、および真空下(1 Pa)にて非晶質 ITO 膜を 150°C アニール処理する過程における約 18 分おきの In-K 端 XANES スペクトルを図 2 に示す。大気中でアニール処理した場合(図 2a)、アニール時間の経過に伴って In-K 吸収端近傍の 27940 eV 付近、および 27980 eV の振動構造に変化が確認された。アニール処理によって In 原子の電子状態や In 原子周りの局所構造が変化したことが示唆される。一方、真空下でアニール処理した場合(図 2b)、アニール過程で吸収端構造の変化は見られなかった。真空下では In 原子の電子状態、In 原子周りの局所構造の変化はごく小さいと考えられる。

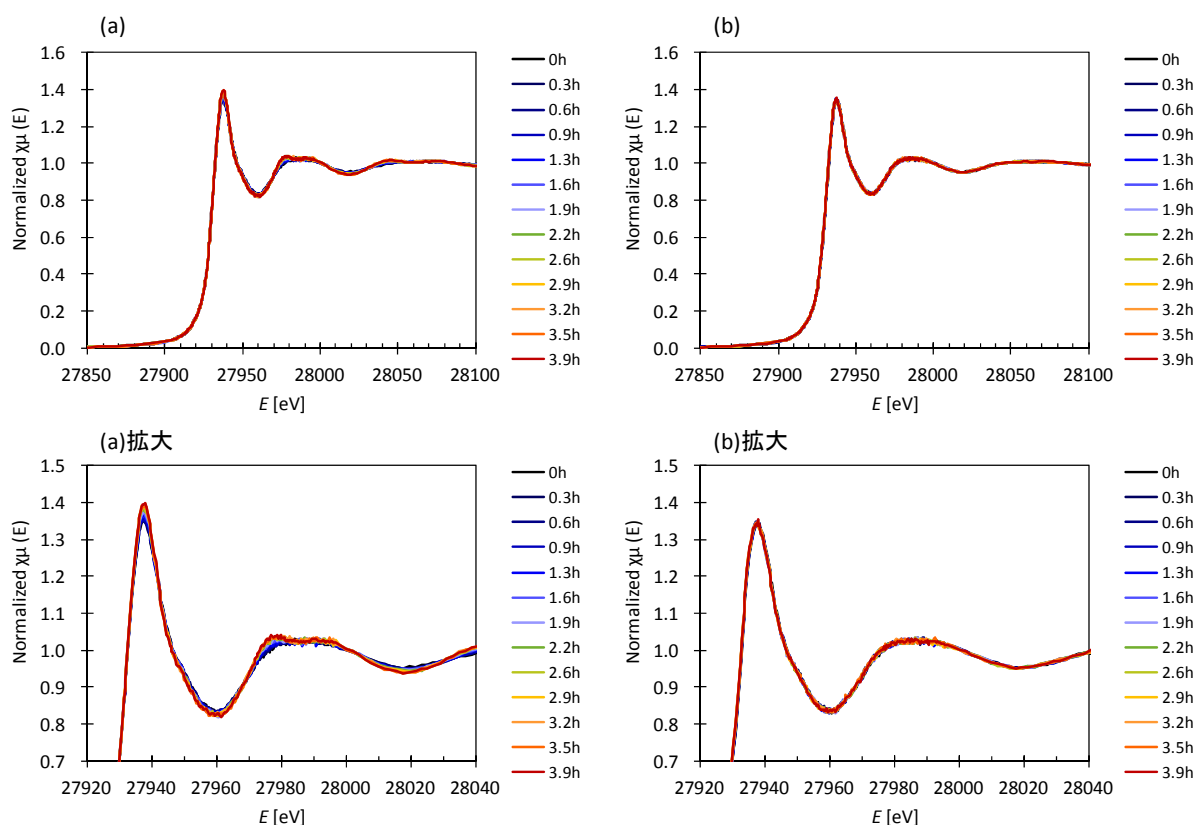


図 2. 150°C アニール処理過程の XANES 時間依存性 (a)大気中 (b)真空下

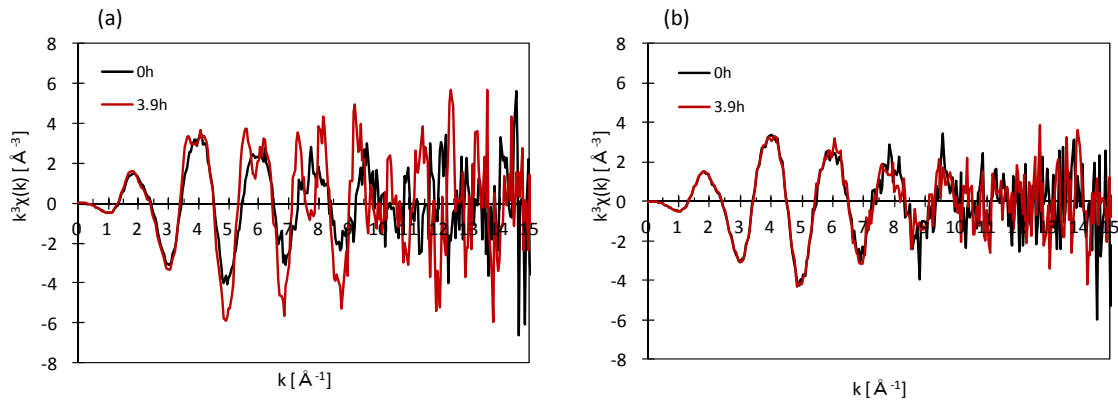


図 3. 150°C アニール処理前後の EXAFS 振動($k^3\chi(k)$) (a)大気中 (b)真空中

大気中、および真空中(1 Pa)における非晶質 ITO 膜の 150°C アニール処理前後の EXAFS 振動($k^3\chi(k)$)を図 3 に示す。また、 $k=2\sim 12$ の範囲で解析した動径構造関数(RSF)の 150°C アニール処理過程の経時変化挙動を図 4 に示す。大気中でアニール処理した場合(図 4a)、アニール直後から 1.7 Å 付近の第一配位圏(In-O)に起因するピークの強度が増大するとともに、3.2 Å 付近の第二配位圏(In-O-In)に由来するピークも顕著に増大した。このことから、アニール処理によって結晶化が進み、構造周期性が増大したと考えられる。一方、真空中でアニール処理した場合(図 4b)、アニール開始 4 時間経過後においても第一配位圏(In-O)に由来するピーク、第二配位圏(In-O-In)に由来するピークともに、変化はほとんど見られず、結晶化が進行していないと考えられた。これらの結果から、非晶質 ITO 膜をアニール処理する過程では、結晶化の進行に大気中の酸素の取り込みが必要であり、真空中では結晶化が著しく阻害されたことが示唆される。また、1.7 Å 付近のピークは第一配位圏(In-O)に由来しており、その強度は In 原子の周囲に存在する酸素量と一定の相関性があると考えられる。この第一配位圏(In-O)由来のピークを詳細に解析することによって、ITO 結晶中における In 原子周りの酸素の配位状態、酸素空孔量について定量的に議論できる可能性がある。

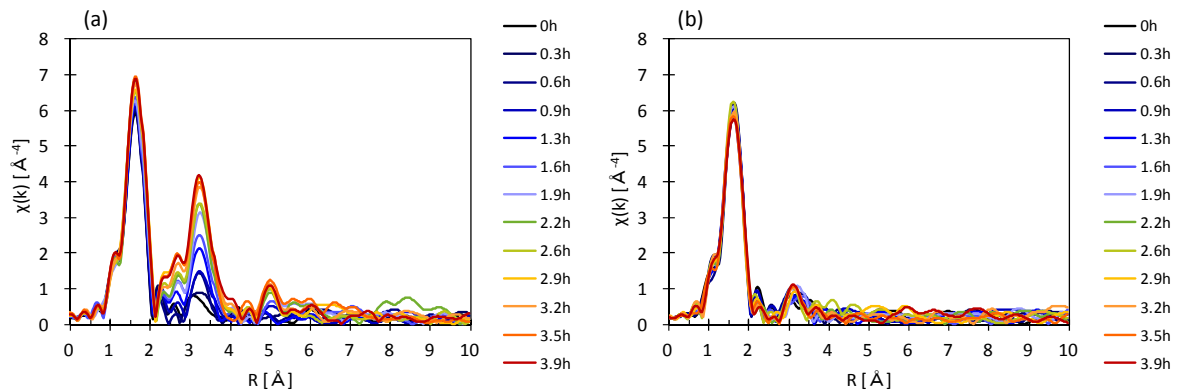


図 4. 150°C アニール処理過程の EXAFS 時間依存性 (a)大気中 (b)真空中

今後の課題：

今回は同一の条件で作製した非晶質 ITO 膜について、雰囲気を変えてアニール処理を行いながら In-K 端の in-situ XAFS 測定を実施した。今後は、スパッタ時の酸素供給量を変化させて成膜した ITO 膜について同様の評価を行い、ITO 結晶中における酸素の配位状態について定量的な議論を行う。また、ITO 中のもう一つのキャリア供給源である Sn 原子に着目し、Sn 原子周りの酸素結合状態についても定量的な議論が必要である。

参考文献：

- [1] H. Machinaga, *Thin Solid Films*. **559**, 36 (2014).
- [2] 透明導電膜の技術(2 版), 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, オーム社, (2006), 5 章.