

X線異常散乱を用いた $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系透明電極材料の構造解析
Structural Analysis of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ transparent conductive material
by Anomalous X-ray scattering method

宇都野 太, 川嶋 浩和, 矢野 公規, 井上 一吉

Futoshi Utsuno, Hirokazu Kawashima, Koki Yano, Kazuyoshi Inoue

出光興産株式会社

Idemitsu Kosan, Co., Ltd.

非晶質 In_2O_3 系薄膜の構造解析を行うために、Zn を含む透明電極材料において Zn 周辺の詳細な構造解析を行なうために、Zn の吸収端近傍の X 線異常散乱を用いて非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ に適応した。そこで 9658~9158eV を使用して測定を行い、 Zn_2SnO_4 粉末や非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ サンプルの X 線回折プルファイルを得た。

キーワード：透明電極材料、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 、非晶質、構造解析、異常分散法

【背景】近年、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの普及に伴い、ITO をはじめとする透明電極材料の需要が高まっている。筆者らは透明電極材料として、酸化インジウムに酸化亜鉛を混合した非晶質系 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 薄膜の研究開発およびターゲット販売事業を行なっている。この薄膜は非晶質としての特徴であるエッチング特性や平滑性、大面積均一性などが優れていることから、プロセスメリットを要求される大面積液晶ディスプレイの透明電極などの高性能デバイスに用いられている。

非晶質の構造解析を行っているが、SPring-8 での XAFS 測定の結果から、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 薄膜においては Zn 元素の存在によってアモルファス状態が形成され、かつ大きな s 軌道を持つ In-In (Zn) 間の距離が近いために結晶系に匹敵するほどの高い移動度を保ち、結果として良好な導電性が得られることが判明している。このように、非晶質系透明電極材料では Zn 元素の存在が重要な役割を担っていると考えられるが、XAFS 測定では Zn の第 2 配位以降の情報量が少なく、Zn 周辺の構造、特に中距離における構造については未だ不明確な点が多い。結晶、非晶質を問わず特定の元素周辺の情報を得られる手法として X 線異常散乱法 (Anomalous X-ray Scattering) が挙げられる。異常分散は元素の吸収端近傍で起こることから、測定エネルギー領域によって元素選択性が生じる画期的な測定手法である。EXAFS が電子の干渉を観測するのに対して AXS 法はフォトンの干渉を観測するため、中心原子から

より遠い距離の構造情報も実験的に精度よく見積もることができる。

そこで、Znを含む透明電極材料においてX線異常散乱を用いてZn周辺の詳細な構造解析を行なうことを目的とし、ZnOなどの標準物質とIn₂O₃-ZnO薄膜に対して測定を行った。

【実験方法】標準試料としてZnO粉末、Zn₂SnO₄粉末およびアモルファスIn₂O₃-ZnOをスパッタリングで作製した薄膜を粉体化し、直径0.3mmのキャピラリーに試料を詰め、Zn-K吸収端9.66keV近傍でエネルギーを変化させた放射光を用いた。キャピラリーを試料台に固定し、測定中は回転させ、ディテクターにはイメージングプレートを用いて測定を行った。得られたX線プロファイルを解析した。

【実験結果】原子散乱因子の異常分散項を見積もるためにZnO粉末を用いて吸収端近傍の吸収スペクトルを測定した。その結果、吸収端は9568eVでありプロファイル解析し、エネルギーとして、9658、9654、9648、9558、9158eVを使用した。各エネルギーでZnO粉末を測定した回折プロファイルから回折ピークを検出しピークの面積を求め、30°近辺の最強ピークで面積を規格化した強度比を算出した。さらに、9158eVを基準として各エネルギーで測定したXRDプロファイルの強度比を比較した(図1)。ZnOの結晶面の組成により異常分散項の差により強度比が異なっているが、ZnOサンプルのそのものX線の吸収があるために強度比が理論値より異なることが分かった。また、同様にZn₂SnO₄に関しても同様の解析を行い、計算値と比較し、それらを元にサンプルの吸収の角度依存性については、この結果を元に算出する予定である。また、Zn₂SnO₄サンプルについては、スピネル構造であるA-siteがZn、B-siteがZn+Snで解析すると実験値と計算値の一致が良いことが算出された。

吸収端近傍の標準サンプルでピーク強度比アモルファスIn₂O₃-ZnOのXRDプロファイルを図2に示す。上記の吸収補正を考慮し、動径分布曲線を算出する。Zn吸収端近傍ではエネルギーが小さいため、高波数域までの測定ができないため、今後はIn吸収端で測定を行う予定であり、本実験の結果と合せて検討する。これまでのシミュレーション手法と組み合わせ、詳細な構造解析を行い、電気特性との相関を明らかにする。

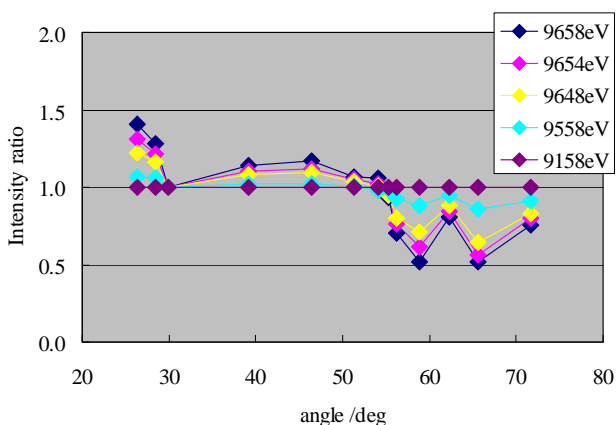


図1 ZnO粉末の実測ピーク強度比

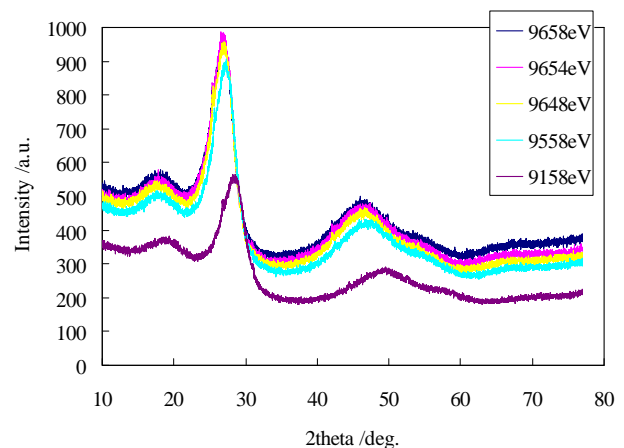


図2 In₂O₃-ZnOの回折プロファイル