

放射光による 透明導電膜IZOの非晶構造解析

出光興産株式会社 中央研究所
島根 幸朗

東京大学 生産技術研究所

宇都野太, 井上博之

(財)高輝度光科学研究センター

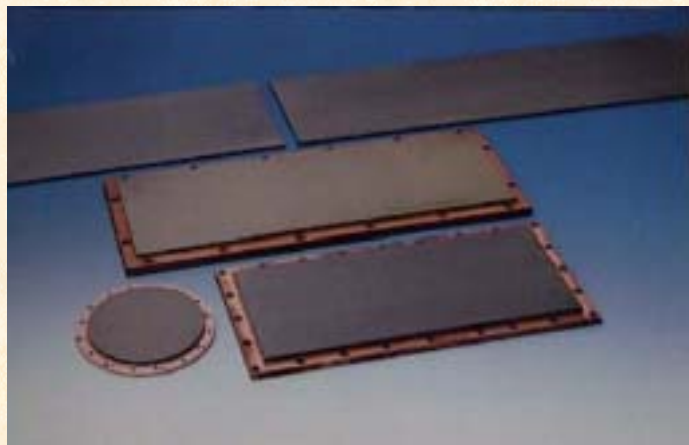
広沢一郎, 佐藤真直, 本間徹生

出光興産(株)

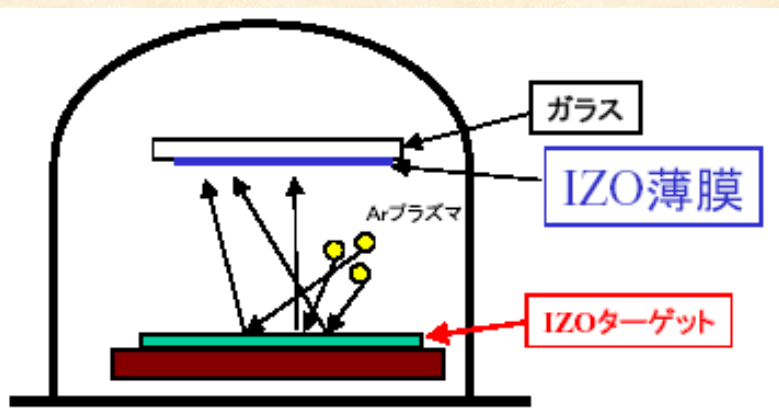
島根幸朗, 井上一吉, 筈井重和, 松原雅人, 矢野公規, 松崎滋夫

IZOとは

IZO (インジウムIn + 亜鉛Znの酸化物O)

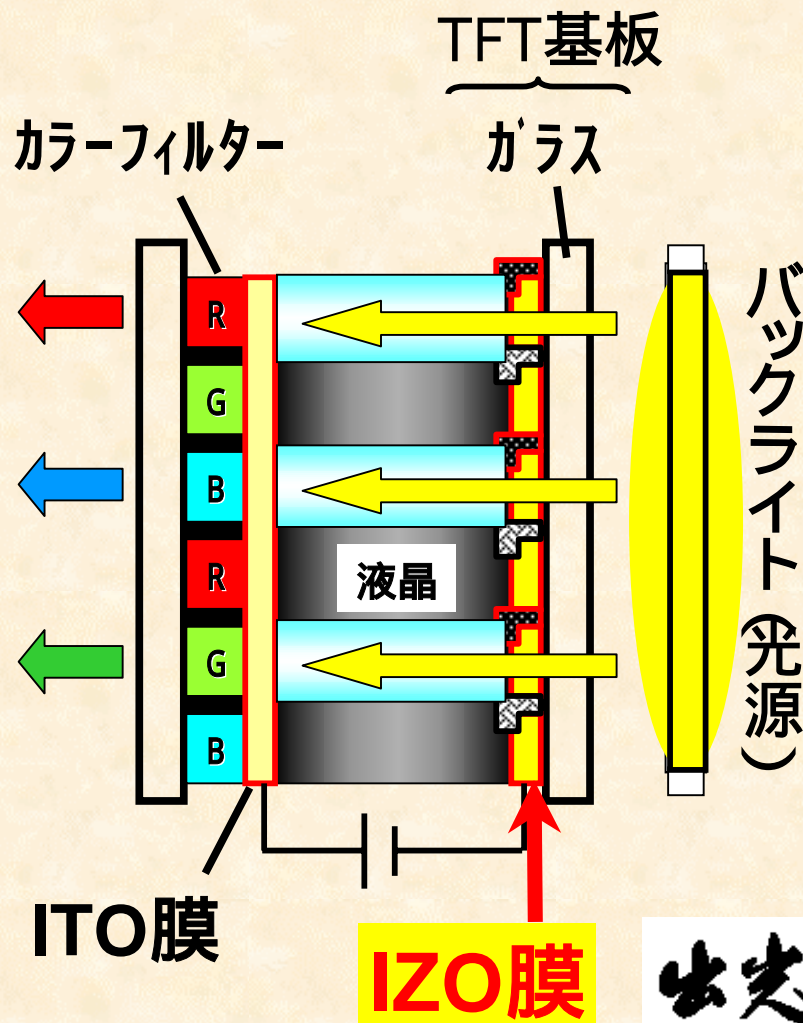


IZO[®]スパッタリングターゲット(商品)



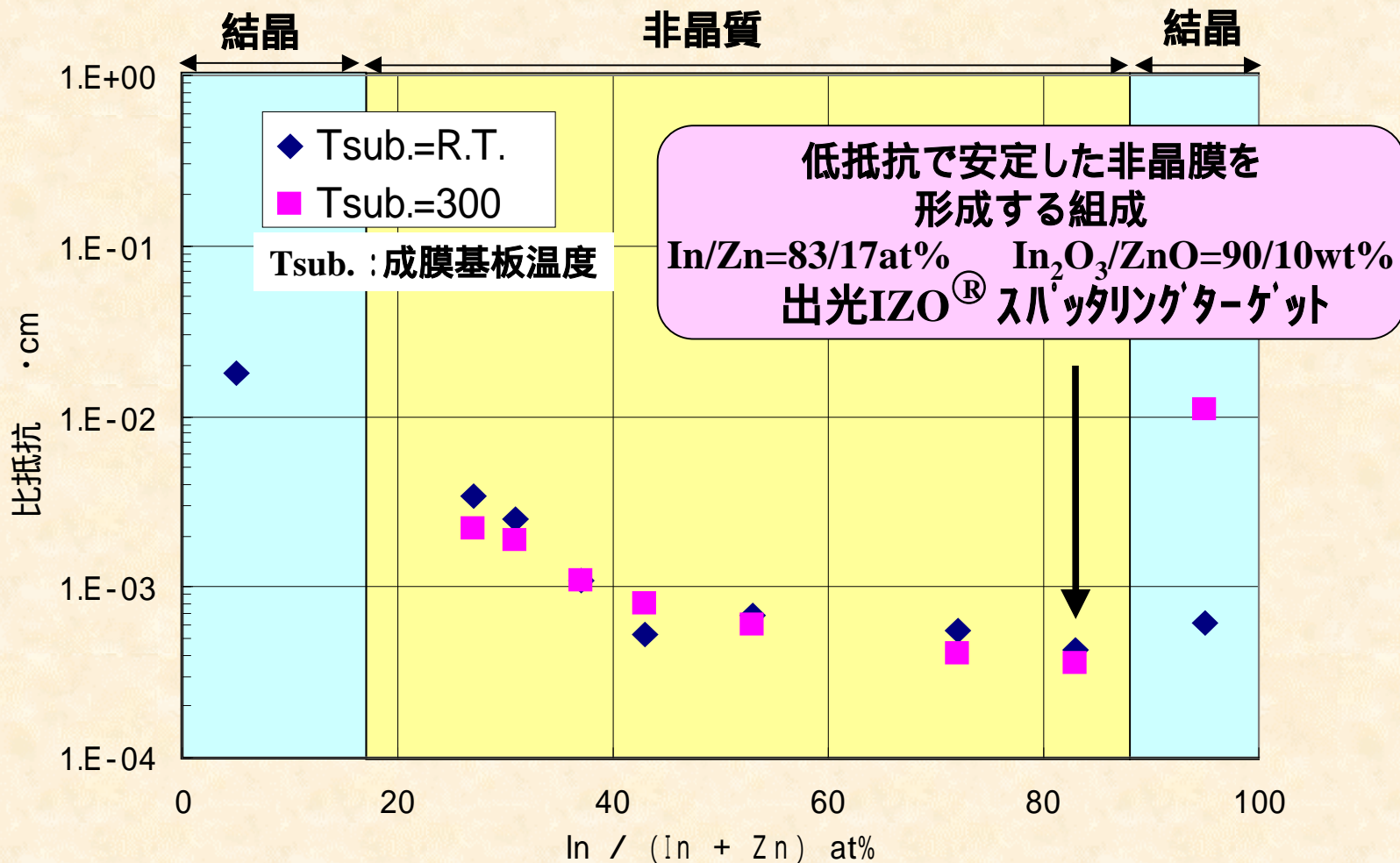
スパッタリング成膜

高精細TFT液晶ディスプレイの
透明電極として実績



出光

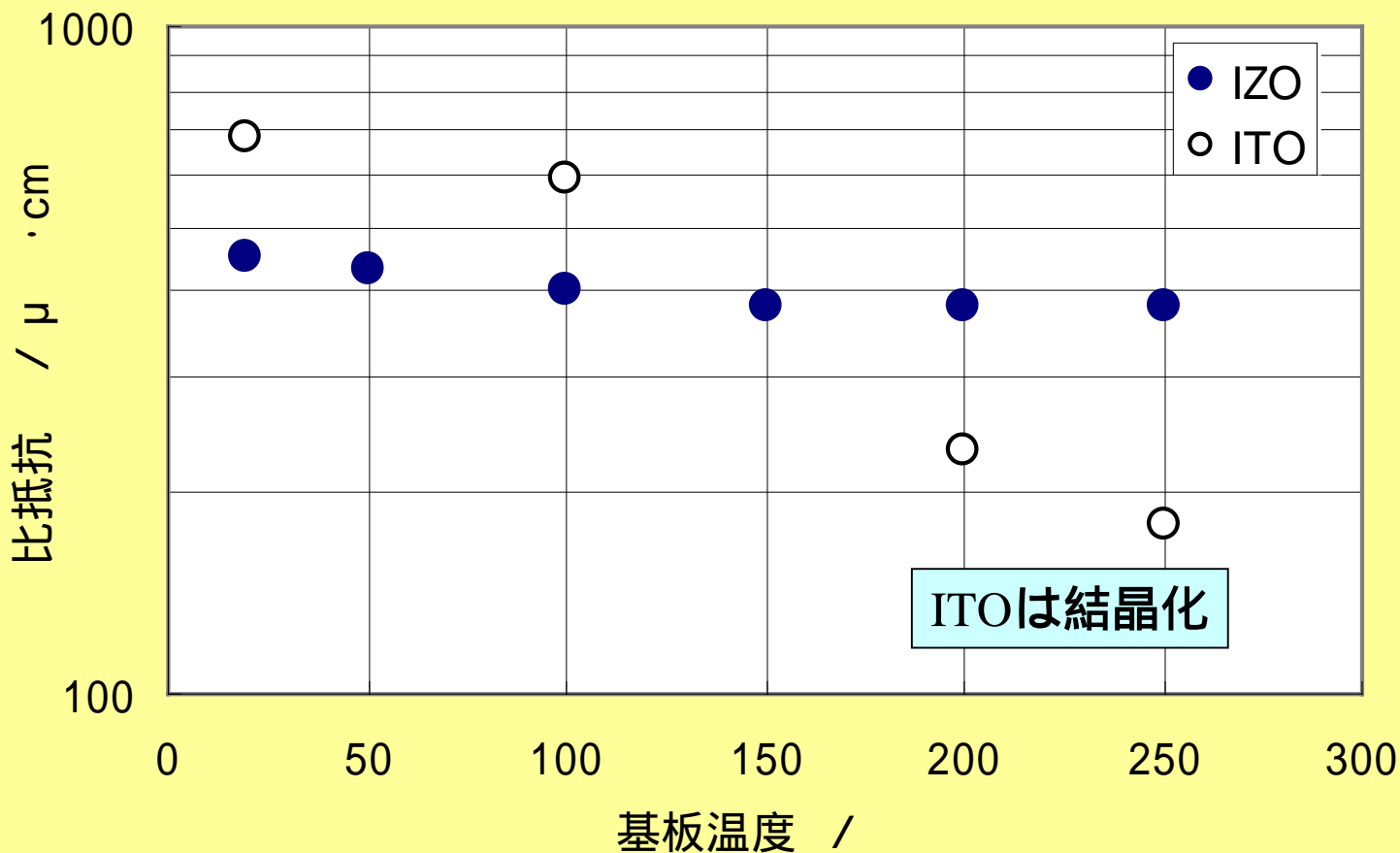
酸化インジウム - 酸化亜鉛系透明導電膜 (IZO[®]) の開発



酸化インジウム - 酸化亜鉛薄膜の比抵抗

酸化インジウム - 酸化亜鉛系透明導電膜 (IZO[®]) の特徴

幅広い成膜温度範囲 (室温 ~ 350) で安定して非晶成膜可能



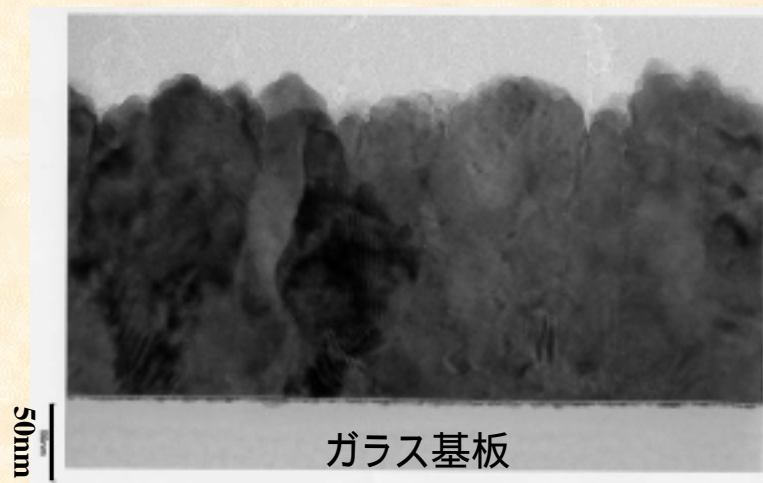
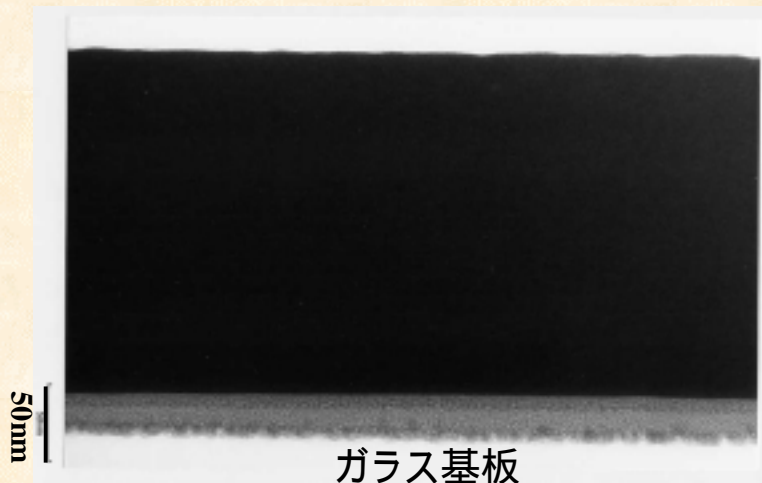
基板温度による比抵抗変化

酸化インジウム - 酸化亜鉛系透明導電膜 (IZO[®]) の特徴

成膜面の平滑性に優れる

IZO膜 非晶ならでの平滑性

ITO膜 結晶粒界に応じた表面



ガラス基板上成膜のTEM観察

IZO膜のキャラクターゼーション

IZO膜は非晶ならではの特徴を持つ。
一方、電気特性発現に関する構造化学的考察は
非晶薄膜ゆえに明確でなかった。

2004年度SPring-8トライアルユース課題の以下の2つにより検討

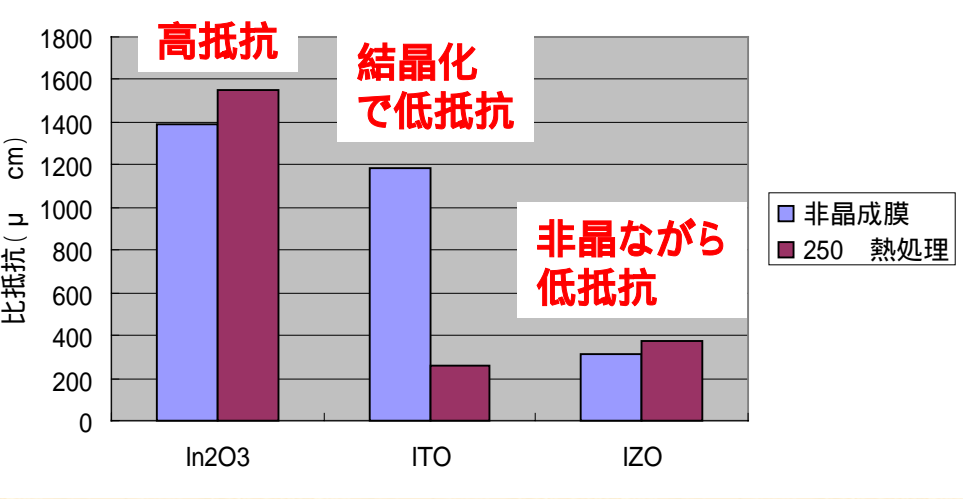
「微小角入射X線散乱によるアモルファスIZO膜の構造解析」

「Sn添加IZO薄膜のSn局所構造のXAFS解析」

透明導電膜の比較 In_2O_3 v.s. ITO v.s. IZO

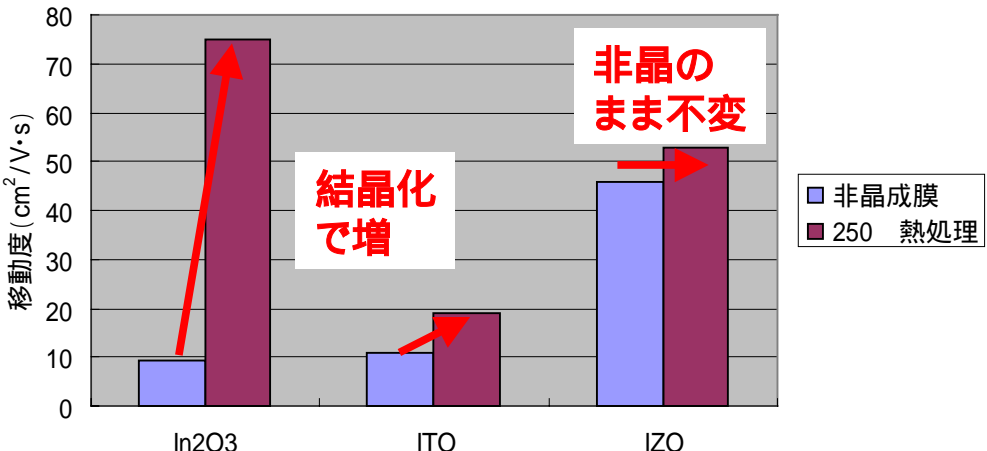
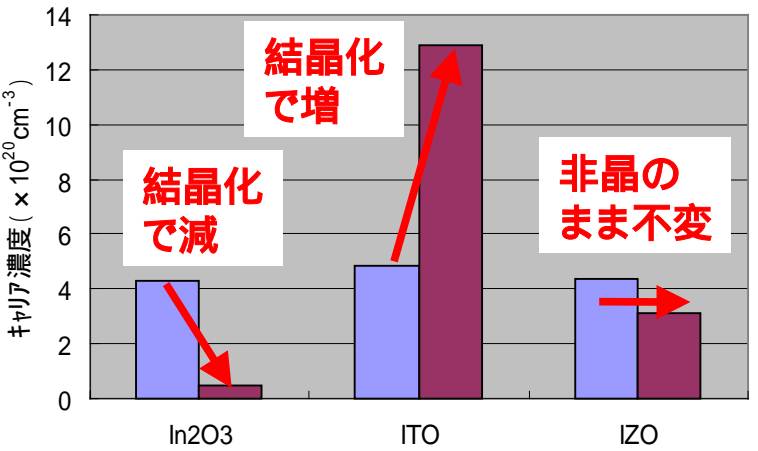
電気伝導：キャリア濃度 × 移動度

- 酸化インジウム系導電膜の比較 -



250 熱処理による変化

| | | |
|-------------------------|------|----|
| In_2O_3 | : 非晶 | 結晶 |
| ITO | : 非晶 | 結晶 |
| IZO | : 非晶 | 非晶 |

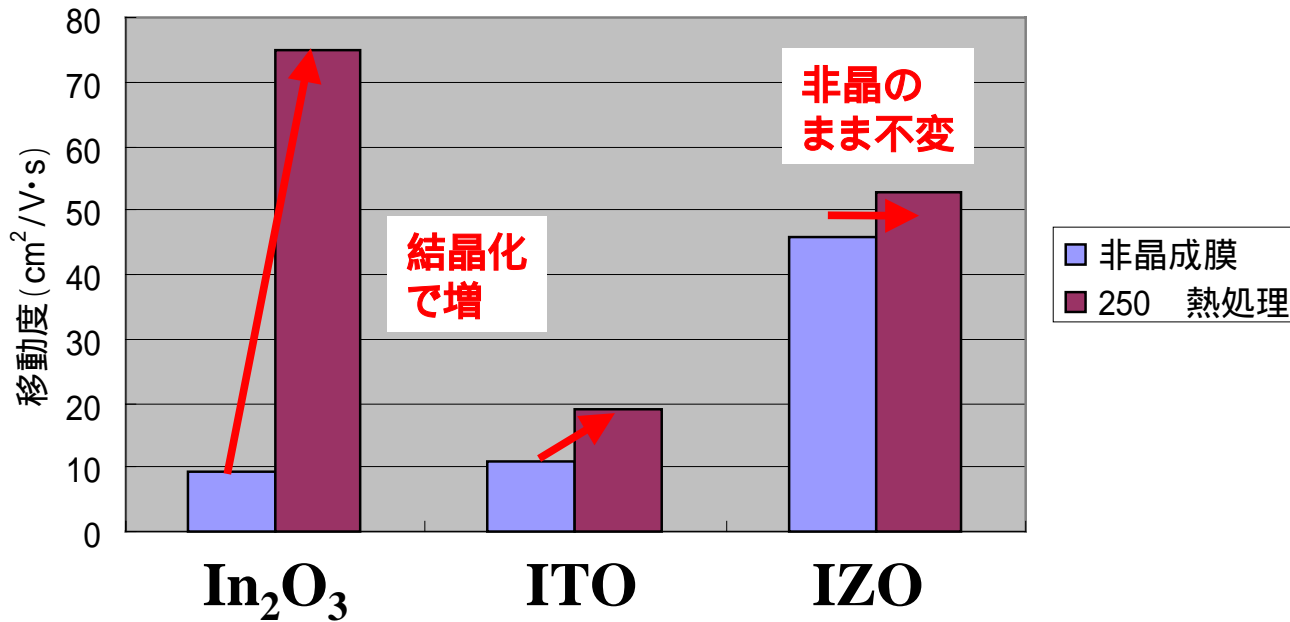


透明導電膜の比較

In₂O₃ v.s. ITO v.s. IZO

電気伝導: キャリア濃度 × 移動度

- 移動度の変化 -



IZOの特徴

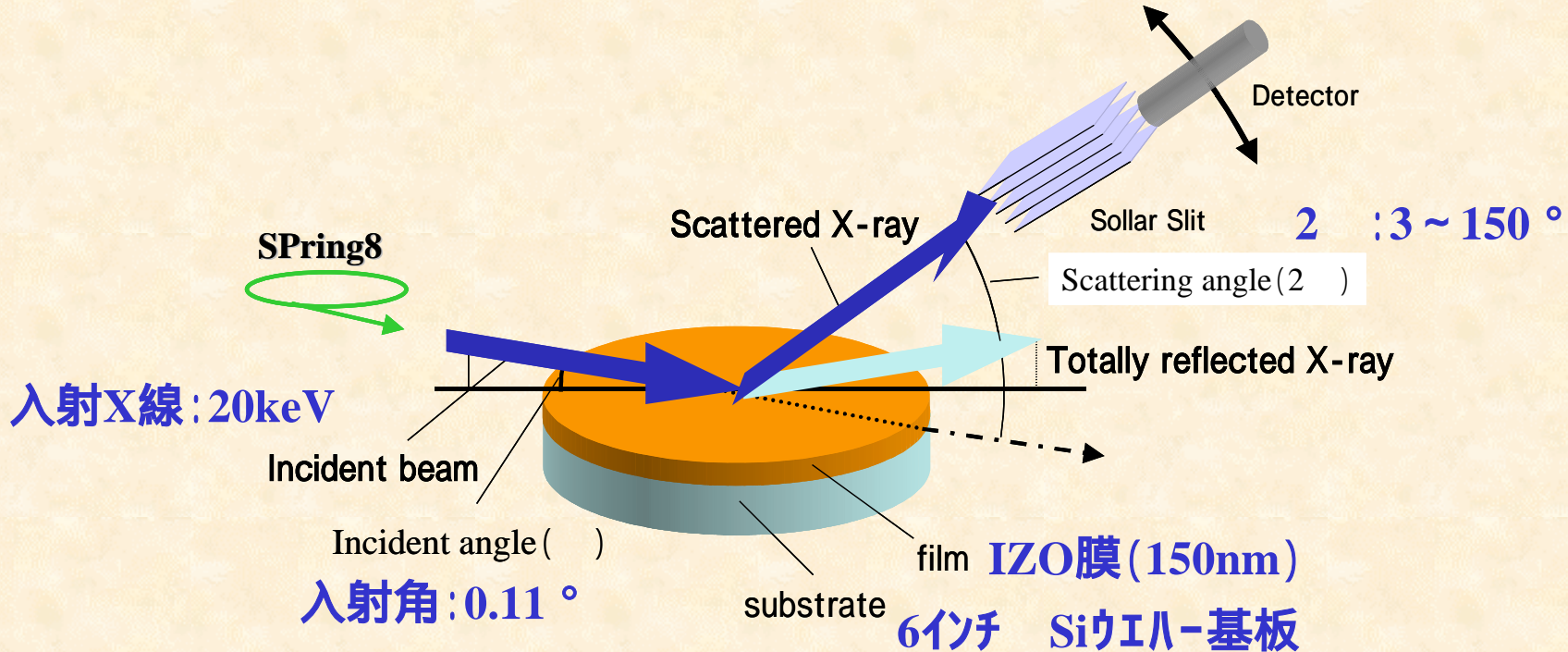
- ・非晶ながら高い移動度
- ・非晶状態の安定性



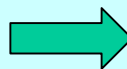
非晶構造解析により
原因を明らかにしたい。

微小角入射X線散乱 (Grazing Incidence X-ray Scattering : GIXS) によるアモルファスIZO膜の構造解析 (SPring-8 : BL19B2 , BL46XU)

入射角度を全反射臨界角より低角度に設定することにより、
基板からの散乱を含まない、薄膜からのみのX線散乱が得られる。



- ・薄膜への微小角入射
- ・非晶散乱の高精度測定



放射光X線の利用が必須
(高指向性, 高輝度)

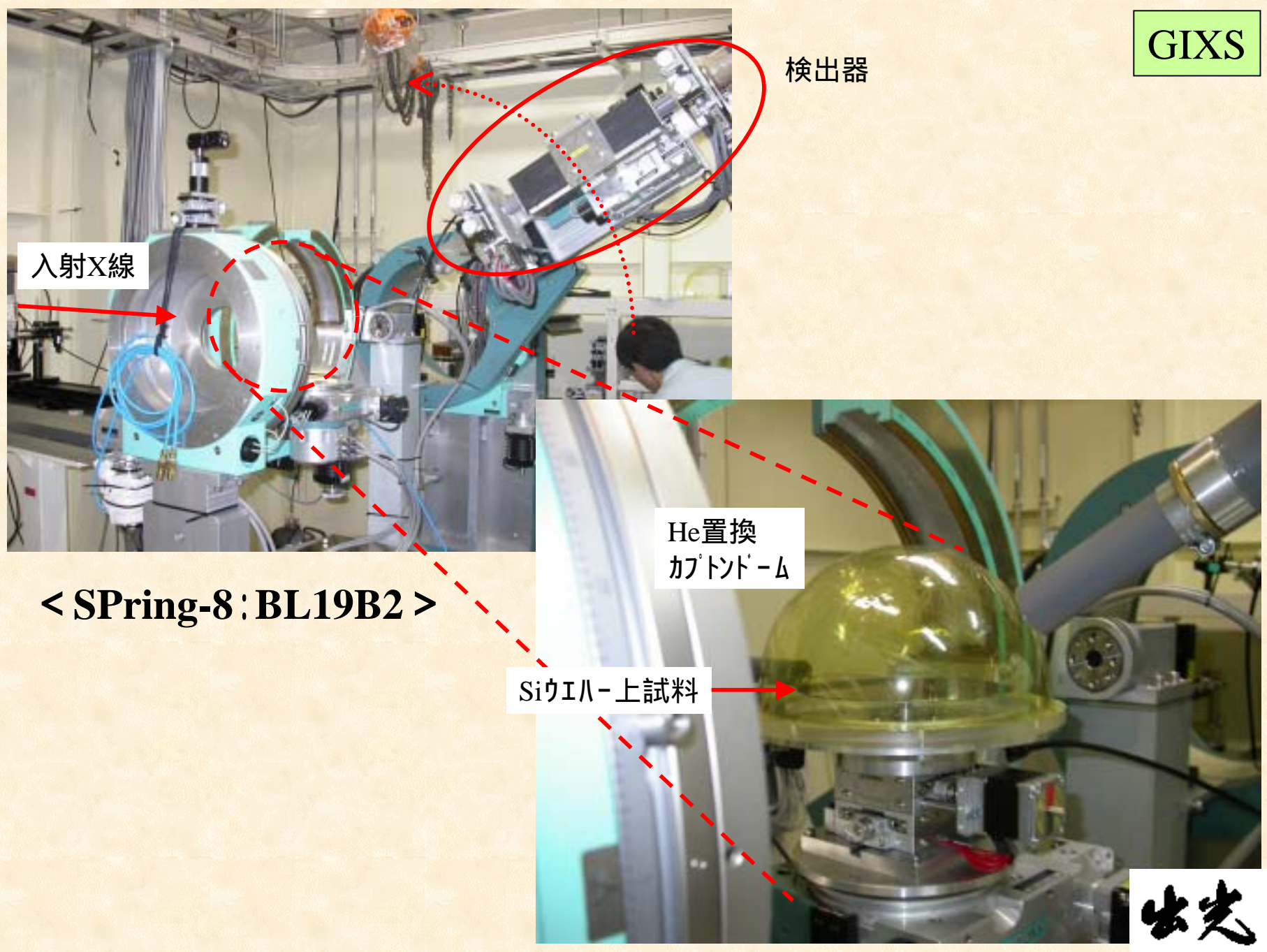
検出器

入射X線

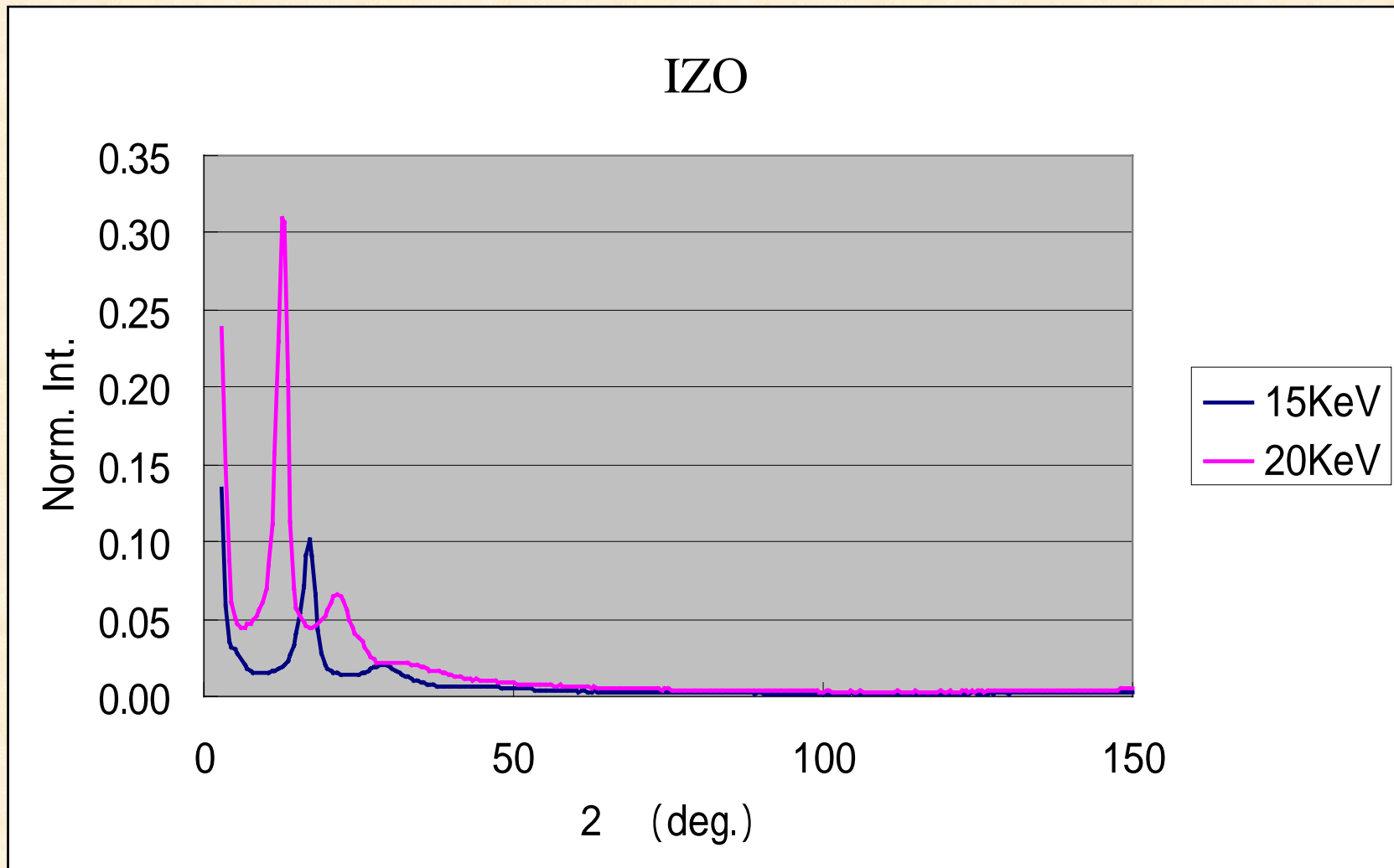
< SPring-8 : BL19B2 >

Siウエハ-上試料

He置換
カプトドーム

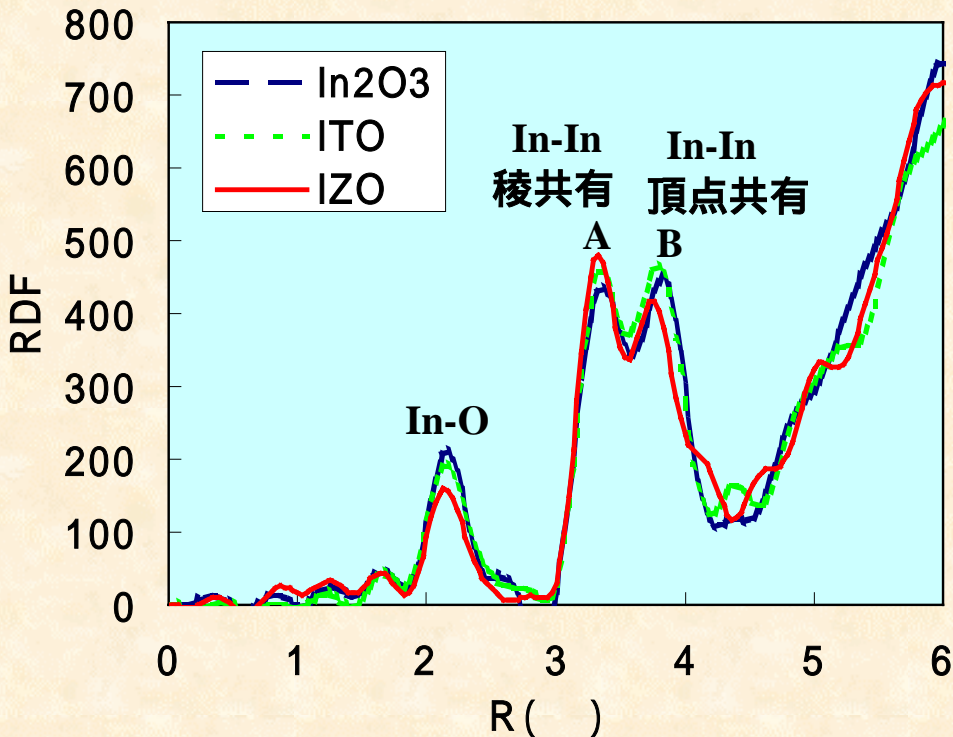


入射X線エネルギーの検討



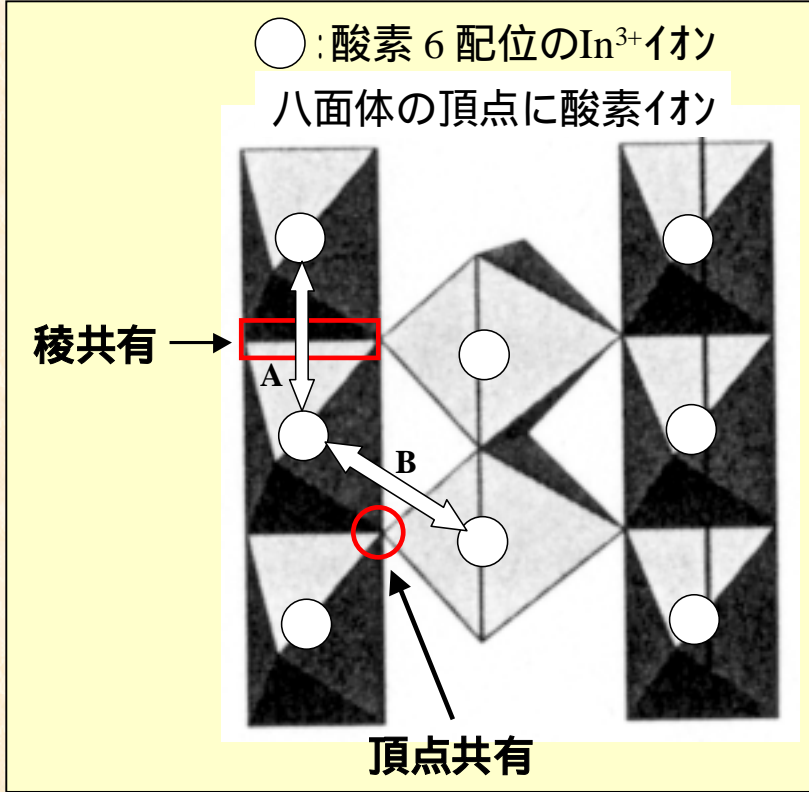
エネルギーが高い(波長が短い)方が大きな散乱ベクトルまで測定出来る。
以下は、20keVでのデータ。

X線散乱曲線をフーリエ変換して動径分布関数を得たところ、In-In相関に対応する2つのピークが存在した。



各非晶膜の動径分布関数

IZO : A > B
 In₂O₃, ITO : A ≈ B

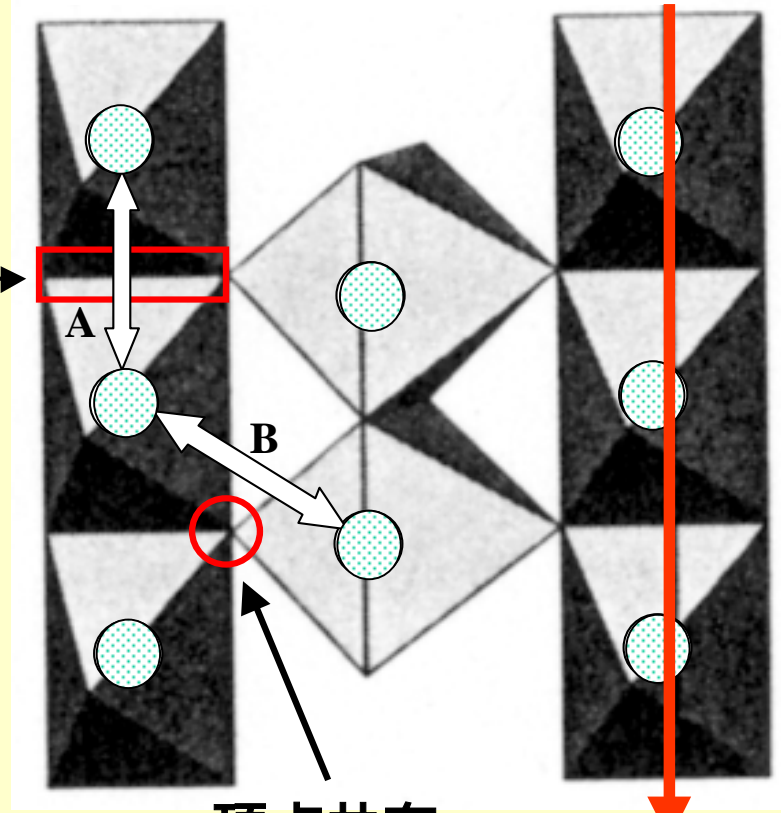


In₂O₃の構造モデル・概略図

IZOは、In-In相関に関して特徴がある非晶構造

IZO非晶構造モデル

● : 酸素 6 配位の In^{3+} イオン
八面体の頂点に酸素イオン



IZOは稜共有が多



キャリア導電路を保持

||

高移動度

IZOは頂点共有が少

➡ Znが選択的に置換し, 周期性を乱す

微小角入射X線散乱 (Grazing Incidence X-ray Scattering : GIXS) によるアモルファスIZO膜の構造解析 (SPring-8 : BL19B2 , BL46XU)

(まとめ)

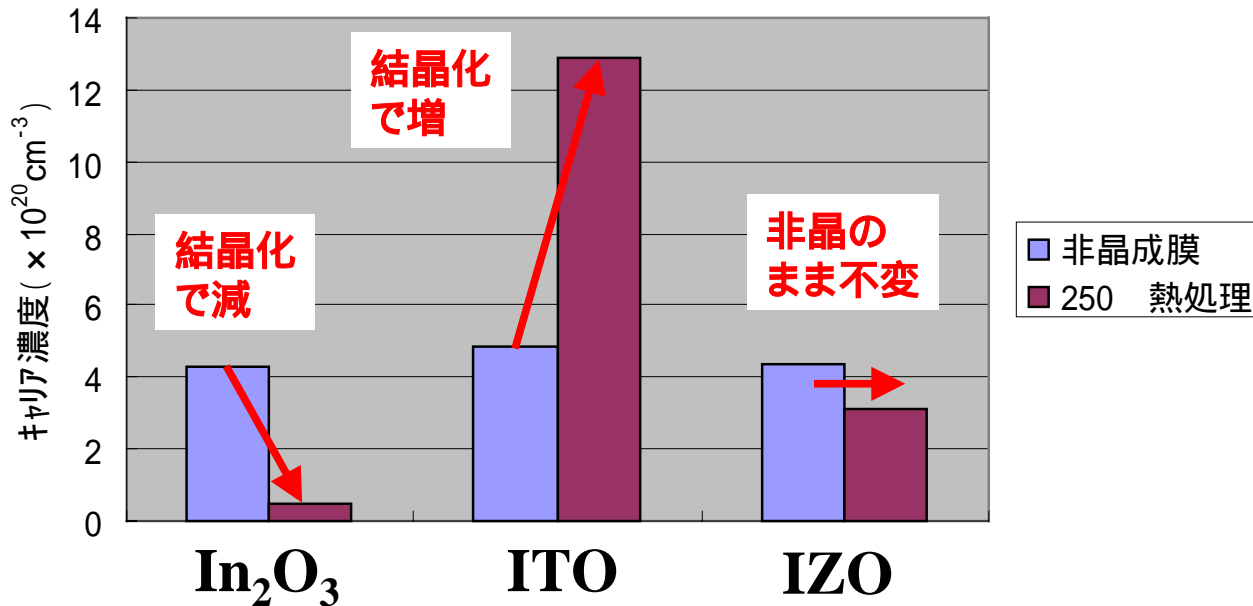
- ・IZOは、稜共有したIn八面体構造の連なりが多い非晶構造であり、それが優れた導電性の原因であることが考えられる。
- ・IZOは、配位数の異なるZnの存在により規則性が乱れて非晶化していると考えられる。よって、成膜条件調整により強制的に非晶化した膜と異なり、非晶状態が安定であると考えられる。

透明導電膜の比較

In₂O₃ v.s. ITO v.s. IZO

電気伝導: キャリア濃度 × 移動度

- キャリア濃度の変化 -



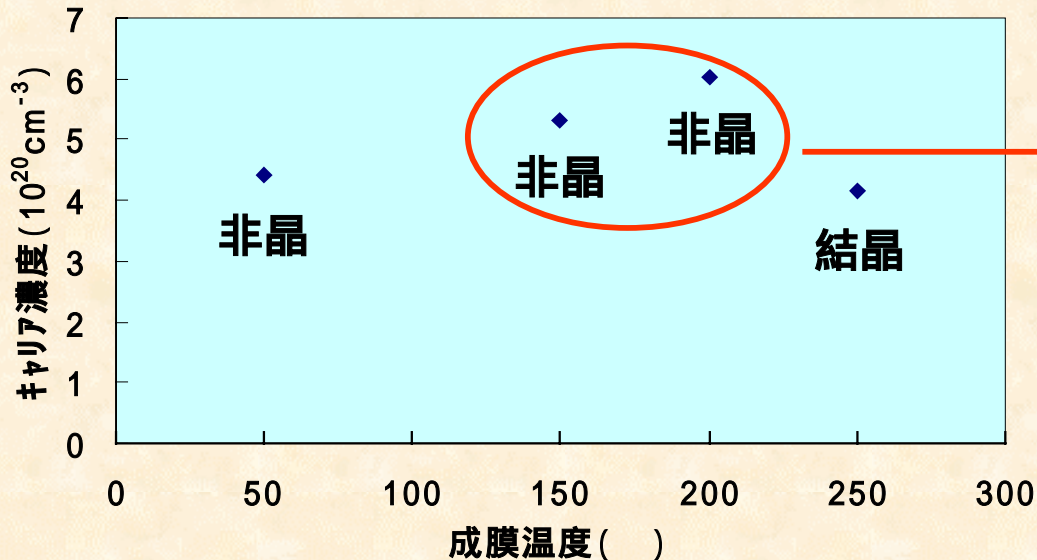
非晶では酸素欠損によりキャリア発生
酸素欠損
非晶 > 結晶

一方,
ITOは結晶化によるSnの固溶置換
In³⁺ Sn⁴⁺のキャリア発生

IZOは結晶化せず酸素欠損不変
キャリア濃度不変

さらにキャリア濃度を向上出来ないか？

IZOのキャリア濃度向上を目指した第3成分添加を検討



Sn添加によりキャリア濃度向上

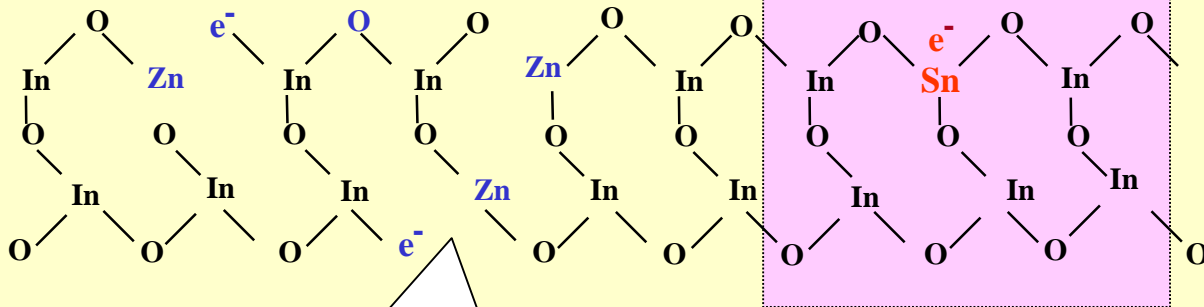
膜が結晶化する手前の温度が一番キャリア濃度増加



Sn局所構造でのITO同様の結晶化？

Sn添加IZOの成膜温度によるキャリア濃度の変化

IZO + Sn



酸素欠損による
キャリア発生

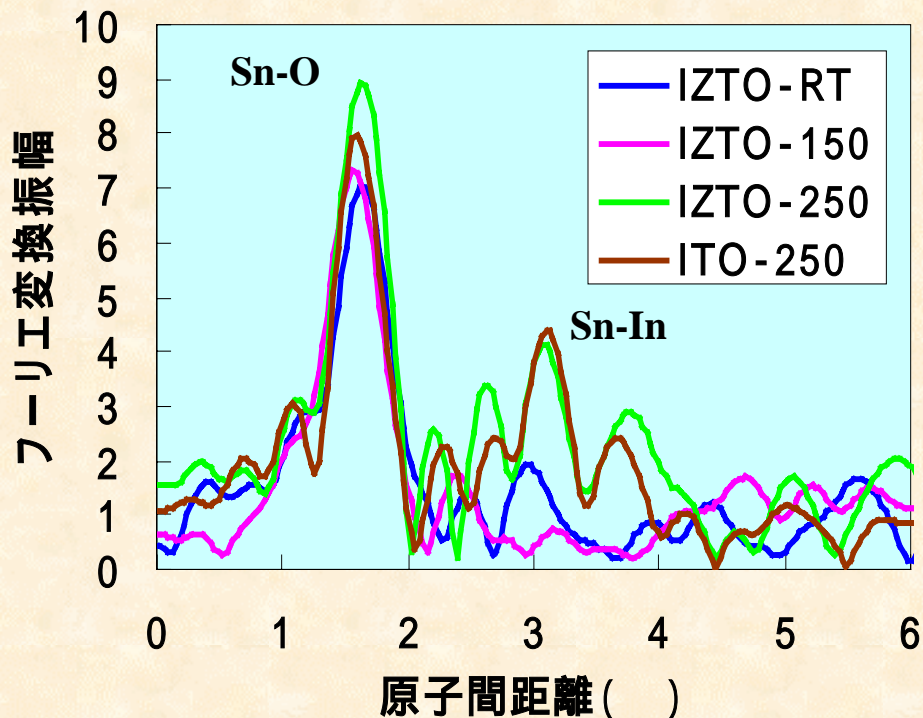
In³⁺ Sn⁴⁺のキャリア発生

Sn添加IZO薄膜のSn局所構造のXAFS解析 (SPring-8:BL19B2)

IZOに添加したSnの局所構造を、ITOと比較して、キャリア発生機構の検証を行なった。

- ・Sn-Kの吸収端: 29.19keV → SPring-8放射光X線の利用が必須
- ・Sn添加量: 2.5wt%
吸収端に近いInの共存 → 多素子SSD検出器の利用

Sn添加IZO (IZTO)



成膜温度: 室温, 150
非晶成膜

Snの局所構造での結晶化なし

成膜温度: 250
結晶成膜

Snの In_2O_3 結晶への同型置換

Sn添加IZO薄膜のSn局所構造のXAFS解析 (SPring-8:BL19B2)

(まとめ)

- ・Sn添加IZOのキャリア濃度向上の原因として、非晶中のSn局所構造での結晶化を想定したが、そのような結果は見えなかった。
- ・Sn添加IZOの結晶膜では、ITO同様のSnの In_2O_3 結晶への同型置換が起きている様子が観測された。
ただし、全体としてはキャリア濃度が減少しており、これは結晶化による酸素欠損の消滅、および Zn^{2+} の In_2O_3 結晶中の In^{3+} サイトへの置換によると推定している。

まとめ (放射光利用測定に関して)

- ・非晶IZO膜の構造解析を微小角入射X線散乱測定により実施した。IZOのIn-Inの相関に関する特徴を評価することが可能であった。
- ・IZOに添加したSnの状態をXAFSにより検討した。IZO膜の非晶 結晶に伴うSnの局所構造変化を評価できた。