

HAXPES によるレーザー照射 ITO 透明導電膜の電子状態分布評価 Evaluation of Electronic State Distribution of Laser-irradiated ITO Transparent Conductive Films by Angle-resolved HAXPES

野本 淳一
Junichi Nomoto

産業技術総合研究所 先進コーティング技術研究センター
Advanced Coating Technology Research Center,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

エキシマレーザー照射された Sn 添加 In₂O₃ 透明導電膜のキャリア密度増大は、酸素空孔：真性キャリアと、Sn ドーパントの活性化による外因性キャリアの両方が増加したことに因ることが硬 X 線光電子分光によって測定された価電子帯スペクトル及び内殻スペクトルより明らかとなった。

キーワード： 透明導電膜、レーザー照射、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

近年の携帯型移動端末の発展・普及に伴って、透明電極を設ける基材にも更なる軽量化が要求されている。そのため、透明電極を設ける基材としては、ガラスに比べてより軽量のポリエチレンテレフタレート(PET)等の透明高分子基材が使用されつつある。透明電極材料としては、可視領域の透光性に優れ、低電気抵抗な酸化インジウム(In₂O₃)に酸化スズ(SnO₂)を適量添加した通称 ITO が利用されている。また、ITO 透明導電膜の製造方法としては、マグネトロンスパッタリング成膜法が主に採用されている。上記成膜法においては、成膜時もしくは成膜後に約 150℃を超える熱処理により、膜の結晶性や添加した Sn ドーパントの活性化度を高めることで、ITO の透明性や導電性を高くすることが可能である。しかしながら、高分子基材を用いる場合、加熱処理工程は、基材の変形、変色等、耐熱性に係る問題が生じることがあるため、採用することが難しい。それゆえ、高分子基材上の ITO 膜でガラス上と同等の低い抵抗率(ρ)を実現するのは困難であった。解決策として、我々は熱処理の代わりに紫外線(UV)レーザーによる光熱反応や光化学反応を利用した表面改質技術を開発し、キャリア密度(N)の上昇に伴う ITO 膜の低抵抗化に成功した[1]。

上記 UV レーザ照射における N の増大は、Al K α の X 線を光源とする光電子分光(XPS)測定から得られた酸素の内殻スペクトルの解析から、酸素欠損(V_o)の増大によるネイティブドナーの増大が一因であると結論している。しかしながら、XPS のプローブ深さは浅く、極表面の情報であるため、バルク全体の特性である N の増大の全貌を解明したとは言い難い。本課題では、ITO 薄膜への UV レーザ照射における N 増大のメカニズム解明を目的として、表面からバルクに亘る電子状態の変化を、放射光を用いた角度分解硬 X 線光電子分光(HAXPES)により評価・解析した。

実験：

過去に PET 基板上的 ITO 薄膜を、放射光を利用した光電子分光法で測定したところ、測定中に基板が炭化し、正常な測定が困難であった。そのため、レーザー照射時の N 上昇の起源の検討では、ガラス基板上に形成した ITO 薄膜を用いた。ITO 薄膜は、ガラス基板(Corning, Eagle-XG)上に、In₂O₃ に SnO₂ を 10 wt.%を混合した円形高密度焼結体ターゲットを用いるマグネトロンスパッタ装置により無加熱成膜した。その後、KrF エキシマレーザーを 24 秒間、大気中、もしくは真空中で照射した。表 1 は、未処理の ITO 膜と、その膜に大気中もしくは真空中で KrF エキシマレーザー照射をした場合の電気的特性をまとめている。表から明らかのように、レーザー照射雰囲気を真空にすると、大気環境下での照射時よりも更に N が増加し、 ρ の著しい低下を実現できた。具体的には、真空中でのレーザー照射において、低- $\rho = 2.02 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ を実現した。

HAXPES 測定には、産業利用ビームライン BL46XU VGScienta R4000 システムを利用した。標準的に運用されているエネルギー：7.94 keV 及び光学結晶:Si(111) DCM + Si(444) CC で作り出され

る分解能約 240 meV 光源を用いて真空中室温での測定を行った。光電子取り出し角度(take off angle:TOA) は 10、18、30、85°とした。

表 1. 未照射もしくは大気中、真空中で KrF エキシマレーザ照射した ITO 膜の電気抵抗率(ρ)、キャリア密度(N)、ホール移動度(μ_H)

照射条件	抵抗率	キャリア密度	ホール移動度
	ρ [Ωcm]	N [cm^{-3}]	μ_H [cm^2/Vs]
未照射	4.61×10^{-4}	4.60×10^{20}	29.4
大気中	3.35×10^{-4}	6.92×10^{20}	26.9
真空中	2.02×10^{-4}	9.79×10^{20}	31.5

結果および考察：

図 1(a)、(b)及び(c)は表 1 に示した膜から TOA = 85°の HAXPES 測定により得られた価電子帯 (VB)スペクトル、VB の最上部 (Valence Band Maximum : VBM)近傍、及び VB のフェルミエネルギー(E_F)近傍を示す。図 1(a)に示す VB スペクトルの結合エネルギー約 10.5 eV に注目すると、未処理膜では確認できないピーク(図中矢印)がレーザ照射した場合、特に真空中での照射において明瞭となる。このピークは In サイトに置換された Sn の 5s が起源として考えられている[2]。すなわち、レーザ照射による N 増加は、光熱反応や光化学反応により Sn を不活性化している格子間酸素が脱離し、Sn が活性化したことが一因であると考えられる。図 1(c)が示すように、全ての膜で E_F 近傍に状態密度(DOS)が観察された。この DOS の強度は、未照射 < 大気中 < 真空中の順で上昇した。この DOS は、伝導帯底部の電子状態と考えられ、 N と正の相関を持つ[2, 3]。すなわち、未照射 < 大気中 < 真空中の順で N が高いことを反映している。同様の現象により、VBM(図 1(b)) 及び In 3d、O 1s 内殻スペクトルにおいても高結合エネルギーへのシフトが観察された。 N の増加に伴って E_F が上昇することは、結合エネルギーが E_F に対して相対的に与えられる光電子分光法では、高結合エネルギーへのシフトとして観測される[2, 3]。

また、O 1s 内殻スペクトルの解析から、エキシマレーザ照射による N の増加は、 V_o : 真性キャリアの増加も要因の 1 つとして考えられた。以上の結果から、KrF エキシマレーザ照射による N の増加は、 V_o : 真性キャリアと、Sn ドーパントの活性化による外因性キャリアの両方が増加したためと結論された。

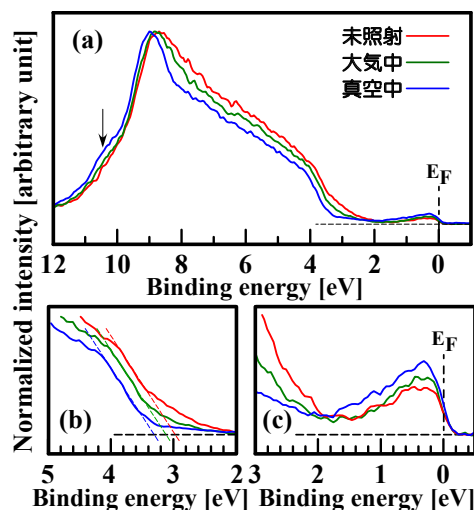


図 1. 未照射もしくは大気中、真空中で KrF エキシマレーザ照射した ITO 膜の (a)価電子帯(VB)スペクトル、(b)VB の最上部 (Valence Band Maximum : VBM)近傍、及び (c)VB のフェルミエネルギー(E_F)近傍

参考文献：

- [1] J. Nomoto, et al., *Thin Solid Films*, **698**, 137867 (2020).
- [2] C. Körber, et al., *Phys. Rev. B* **81**, 1652071 (2010).
- [3] A. Walsh, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 167402 (2008).