

異常分散によるアモルファス $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系透明電極材料の 構造解析

Structural Analysis of amorphous $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ by Anomalous X-ray scattering method

宇都野 太、川嶋 浩和、寺井 恒太、江端 一晃

F. Utsuno, H. Kawashima, K. Terai, K. Ebata

出光興産株式会社先進技術研究所

Idemitsu Kosan Co.,Ltd. Advanced Technology Research Laboratories

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 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ために、非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ に適応した。標準サンプルとして In_2O_3 粉末を用いて In の吸収端は 27950eV であった。そこで放射光源エネルギーとして 27950、27450eV を使用しイメージングプレートを用いて、内径 0.3mm のキャピラリーに詰めた非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ サンプルの X 線回折プロファイルを得た。

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

【背景と研究目的】

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。

筆者らは非晶質 In_2O_3 系薄膜の構造解析を行っているが^{1,2)}、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。非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 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, AXS) 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ある回折手法である。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可能である。

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、原子構造が既知である In_2O_3 などの結晶の標準物質と $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 薄膜に対して測定を行った。

【実験】

標準試料として In_2O_3 粉末を用いて、サンプルとしては ITO 粉末およびアモルファス $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ をスパッタリングで作製した薄膜を粉体化し、内径 0.3mm のキャピラリーに試料を詰め、In-K 吸収端 27.94keV 近傍でエネルギーを変化させた放射光を線源として用いた。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。

【結果および考察】

原子散乱因子の異常分散項を見積もるために In_2O_3 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 27950eV であった。放射光のエネルギーは、吸収端近傍から吸収を無視できる範囲として 27950、27946、27940、27850、27450eV を使用した。各エネルギーで、まず In_2O_3 粉末を測定した。その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、27450eV 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。 In_2O_3 の結晶面の組成による異常分散項の差により強度比が異なっているが、 In_2O_3 サンプル自身の吸収のため強度比が理論値より異なることが分かった。これは、吸収端に近いエネルギーでは、特に高角側において、In 元素による X 線の吸収によるバックグラウンドの上昇から起こるものである。この In_2O_3 のプロファイル変化から算出される吸収係数を算出し、非晶質の薄膜の解析に用いる。

次に、非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ の XRD プロファイルを図 1 に示す。回折角 12° 付近に見られるピークは光学系における散乱ピークであり薄膜からの回折ではない。図 1 のように吸収端近傍のエネルギーでは吸収が大きいので、動径分布関数を得るためにはその補正が重要である。上記の In 元素による吸収補正およびキャピラリー自身の吸収を考慮し、動径分布曲線を算出することが必要である。In 吸収端近傍の今回の測定と、先に SPring-8 で行った Zn 吸収端での AXS 測定、さらにはこれまでの構造解析の知見と合わせて解析を行う予定である。これまでのシミュレーション手法と組み合わせて、詳細な構造解析を行う。

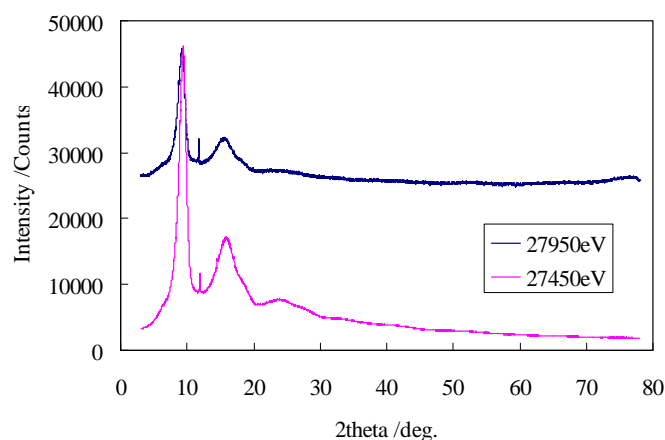


図 1 非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ の X 線回折プロファイル

【今後の課題】

得られた回折プロファイルから動径分布関数を求めるために吸収補正などを含めた解析方法の確立が必要である。その手法の構築を行い、In 吸収端、Zn 吸収端の AXS 法のプロファイルから構造解析を行い、非晶質 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ の Zn 周辺の構造を調べ、さらに $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 比の異なる一連の測定解析を行い、電気特性との相関から Zn の役割を明らかにする。

【参考文献】

- 1) F. Utsuno, et.al, Thin Solid Films, 496(1), 95-8(2006)
- 2) F. Utsuno, et.al, Thin Solid Films, 516/17, 5818-21(2008)