

[特集] 電子材料  
**(2) IZO透明導電膜の熱・機械・光学特性と内部構造の関係**

材料物性研究部 竹田 正明  
 材料物性研究部 遠藤 亮  
 構造化学研究部 中川 武志  
 構造化学研究部 沢井 隆利  
 表面解析研究部 織田 志保

1. はじめに

ITO, IZO, ZnO, IGZOに代表される透明導電膜、透明アモルファス酸化半導体薄膜は、フラットパネルディスプレイや太陽電池、白色LED等の電極材、あるいはTFTチャネル材料として用いられている。デバイスの高性能化にはこれらの薄膜の機能向上が重要なポイントであり、設計指針を得るために薄膜の各種特性を詳細に把握する必要がある。本稿では、成膜時の酸素流量比を系統的に変化させて作製したIZO (Indium Zinc Oxide) 膜を対象に熱・機械・光学特性と内部構造変化を調査し、それらの因果関係について考察を行った事例を紹介する。

2. 透明導電膜の分析メニュー

透明導電膜は、その用途から電気特性、光学特性が重要な特性であり、それらをつかさどる膜構造の制御がポ

表1 透明導電膜の分析メニュー

着目点	分かること	手法
面内均一性	面内均一性 (形状・構造・元素)	AFM(表面粗さ)、各種マッピング(ラマン分光法、CL、PL、分光エリブソメトリー、EPMA)
	機械物性	ナノインデンテーション法(弾性率・硬さ)
基礎物性	熱物性	3 $\omega$ 法(熱伝導率)、薄膜反り法(線膨張係数)、サーモフレクタンス法(熱拡散率)・提携先委託
	光物性	分光エリブソメトリー(屈折率・消衰係数)、紫外・可視・近赤外分光法(透過率・反射率)
	膜厚	分光エリブソメトリー、断面SEM、TEM、GIXR
組成	主成分量	RBS(深さ方向組成分析)、ICP-AES(定量)
	微量不純物	ICP-MS(定性・定量)、SIMS(深さ方向組成分析)
	水素量	HFS(主成分)、SIMS(不純物)、不活性ガス融解-熱伝導度法(対象:ターゲット材)・提携先委託
	表面	XPS(~10nm)、TOF-SIMS(~10nm)、EPMA
構造解析	結晶性	XRD、TEM、EBSD、ラマン分光法
	密度	GIXR、RBS/HFS
	結合状態	XAFS、XPS、 <sup>119</sup> Sn-メスバウアー分光法(Sn)、FT-IR(水素)
電子状態	伝導帯下端	NEXAFS
	欠陥(酸素欠損等)	CL、PL、ESR
	価電子帯上端	価電子XPS
	仕事関数	XPS
	バンドギャップ	分光エリブソメトリー、反射EELS、紫外・可視・近赤外分光法
加熱発生ガス	昇華成分・量 内部水分量	TDS、TPD-MS

イントになることは言うまでもないが、実用的な観点では信頼性、生産性、加工性、面内均一性等も重要な特性となる。表1に弊社で実施している透明導電膜関連の分析メニューを示す。上述の通り、透明導電膜には多くの特性が要求されるため、詳細把握には多面的な分析が必要になるが、各分析で分かることを十分認識し、目的に応じた手法を適切に選択することが重要である。

3. IZO膜の構造と物性の関係

本稿で扱う試料は、DCマグネトロンスパッタリング法により作製した、Si基板上IZO膜(膜厚500 nm)である。成膜時の全圧(Ar+O<sub>2</sub>)を0.7 Paで一定とし、膜中の酸素欠損量制御を目的として酸素流量比を0%、1%、5%と変化させたものである。内部構造変化と物性変化の2つに着目した分析を実施した。分析項目を表2に示す。

表2 分析実施項目

着目点	分析項目	手法
構造解析	主成分組成・密度	RBS
	結晶性	XRD
	不対電子状態	ESR
物性測定	弾性率・硬さ	Nanoindentation法
	熱伝導率	3 $\omega$ 法
	屈折率	分光エリブソメトリー
	消衰係数	

3. 1 酸素流量比の変化に伴う構造変化

表3にRBS (Rutherford Backscattering Spectrometry :

ラザフォード後方散乱分析法)を用いて測定した各試料の主成分元素量および密度を示す。RBSは高エネルギーのHeイオンを試料に衝突させる際のエネルギー収支から膜中に存在する元素を定量する手法である。①標準試料が不要であること、②重元素の感度が高く、透明導電膜で多用されているIn, Znの他、酸素原子量を定量できることが当該分野で魅力的な点である。本稿試料では酸素流量比を変化させても組成、密度に顕著な試料間差は生じていないことがわかった。

図1にXRD (X-Ray Diffraction: X線回折法)を用いて各試料の結晶性を調べた結果を示す。各試料ともブロードなハローピークしか検出されず、全試料ともアモルファス構造であることが確認された。

図2にESR (Electron Spin Resonance: 電子スピン共鳴法)を用いて膜中の不対電子状態を調べた結果を示す。各試料で得られたESRスペクトルのシグナル強度の

温度依存性に着目し、観測されたシグナルには温度依存性を示さないキャリア電子と、温度依存性を示す局在電子の寄与が含まれていると仮定すると、図2中破線の傾きは局在電子量を、切片はキャリア電子量を反映すると考えられる。結果、各試料の局在電子量は、 $0\% < 1\% < 5\%$ 、キャリア電子量は、 $5\% < 1\% < 0\%$ と系統的な変化が見られた。以上から、本稿試料では、成膜時の酸素流量比変化により、内部構造は変化しないが、膜中の電子状態が変化していることがわかった。

### 3. 2 酸素流量比の変化に伴う物性変化

表4にNanoindentation法を用いて各試料の弾性率・硬さを測定した結果を示す。Nanoindentation法は、nmレベルで圧子を試料表面から押し込んだ際の荷重と押しこみ深さの関係から弾性率・硬さを求める手法である。基板上の薄膜では、測定値に含まれる基板の影響を考慮し、適切な押しこみ深さ領域を選択することで膜単独の弾性率・硬さを測定することができる。本稿試料では成膜時の酸素流量比を変えても各試料の弾性率・硬さに顕著な試料間差は見られなかった。

図3に $3\omega$ 法により各試料の熱伝導率を測定した結果を示す。 $3\omega$ 法とは、薄膜上に作製したマイクロ幅の金属細線に交流電流を流した時の細線の温度振動振幅から熱伝導率を求める手法である。薄膜と基板からなる試料系では、薄膜が一定の熱抵抗として寄与するため、系全体の測定結果から基板の寄与を差し引くことによって膜自身の熱伝導率を算出できる。本稿試料では、熱伝導率は成膜時の酸素流量比の増加とともに減少することがわかった。

図4に分光エリプソメトリーにより各試料の屈折率・

表3 各試料の主成分元素量・密度 (RBS)

O <sub>2</sub> flow ratio / %	Composition / atomic%			Density / g cm <sup>-3</sup>
	In	Zn	O	
0	36.1	6.1	57.8	6.7
1	36.3	5.6	58.1	6.8
5	35.7	6.0	58.3	6.3

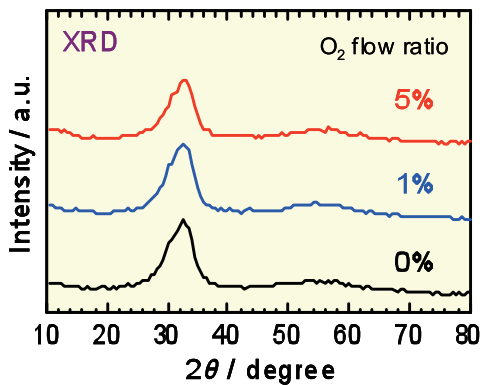


図1 各試料のX線回折プロファイル

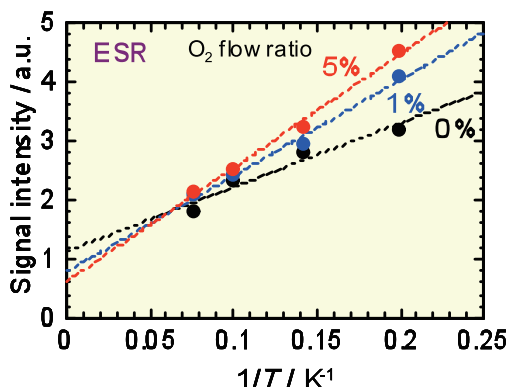


図2 各試料のESRシグナル強度と温度の関係

表4 各試料の弾性率・硬さ (Nanoindentation法)

O <sub>2</sub> flow ratio / %	Young's modulus / GPa	Hardness / GPa
0	134	10.6
1	134	10.7
5	137	10.7

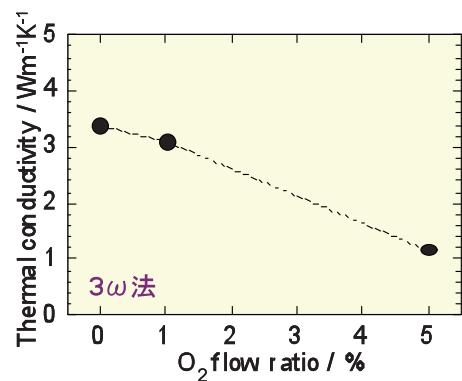


図3 各試料の熱伝導率と酸素流量比の関係 (3ω法)

消衰係数の波長依存性を測定した結果を示す。屈折率・消衰係数とも長波長側で試料間差が顕著になる傾向が見られ、成膜時の酸素流量比の増加に伴い、系統的に変化することがわかった。

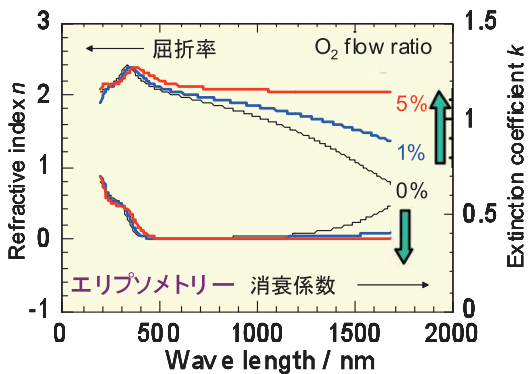


図4 各試料の屈折率・消衰係数の波長依存性 (分光エリプソメトリー)

### 3. 3 IZO膜の熱・機械・光学特性と内部構造の関係

本項では3.1項および3.2項の結果から、各物性と構造変化の因果関係を考察する。まず、IZO膜の機械特性(弾性率・硬さ)は、成膜時の酸素流量比の違いによる変化は見られなかった。これは、組成や結晶性、密度といったIZOの骨格となる構造が成膜条件の変化によって顕著な差を生じていないためにもたらされた結果であると考えられる。一方、熱伝導率は酸素流量比の増加とともに、低下する様子が見られた。一般に熱伝導は格子振動(フォノン)とキャリア電子双方の寄与によるものであることを踏まえると、本試料の熱伝導に対する格子振動の寄与はほぼ一定であり、今回見られた系統的变化はキャリア電子量の変化を反映していると考えられる。

また本稿試料では屈折率・消衰係数ともに、酸素流量比の変化とともに、長波長域で系統的变化が見られた。本稿試料は既述の通り膜の内部構造に顕著な試料間差は生じていないと推定されることから、この光物性にはESRで系統的变化が見られたキャリア電子による吸収が影響していると考えられる。具体的には、酸素流量比の増加とともにキャリア電子吸収が減少、すなわちキャリア電子密度が減少しており、キャリア電子のドナーとして働く酸素欠損の減少を反映していると考えられる。実際、本稿試料と同一条件で作製されたIZO膜の電気特性測定結果<sup>9)</sup>を参照すると、酸素流量比の増加とともにキャリア電子密度が減少する様子が見られており、本試料における熱伝導率・光学物性が膜中のキャリア電子量、つまり酸素欠損量に大きく関係しているという本稿考察を支持している。

## 4. おわりに

透明導電膜に要求される性能は多岐にわたる。本稿で

は透明導電膜の代表例としてIZOを採り上げ、その熱・機械・光学物性と内部構造の関係に着目した分析事例を紹介した。本事例は透明導電膜のみならず、酸化物半導体をはじめとする種々の機能性薄膜の膜質を評価する際にも応用できるアプローチ方法である。本誌別稿にて紹介する電子状態解析事例、IGZO (In-Ga-Zn-O) の構造解析事例も併せ、種々の方面から薄膜材料の研究開発やトラブル解決の一助になれば幸いである。

## 5. 謝辞

本分析を実施するにあたり、IZO膜試料をご提供くださいました青山学院大学理工学部 重里有三教授ならびに重里研究室の皆様がこの場をお借りして感謝申し上げます。

## 6. 参考文献

- 1) Ashida *et.al*: J. Vac. Sci. Technol. A 25, 1178 (2007)



■竹田 正明 (たけだ まさあき)  
材料物性研究部 材料物性第2研究室 主任研究員  
趣味: あてのない散策



■遠藤 亮 (えんどう りょう)  
材料物性研究部 材料物性第2研究室  
趣味: 写真撮影



■中川 武志 (なかがわ たけし)  
構造化学研究部 構造化学第2研究室  
趣味: 和楽器演奏 (太鼓、三味線など)



■沢井 隆利 (さわい たかとし)  
構造化学研究部 構造化学第1研究室  
趣味: ストリートダンス、電子工作



■織田 志保 (おだ しほ)  
表面解析研究部 表面解析第1研究室  
趣味: 映画鑑賞