



シンクロトロン光を用いた低抵抗 ITO の構造解析

今井 秀秋, 北村 真一, 田川 智裕, 稲垣 岐彦
(株) フジワラ

キーワード：ITO, 構造解析, X線回折, X線光電子分光, XANES

1. 測定実施日

2019年7月3日、8月21日、9月10日、10月8日、11月19日 BL8S1 (5シフト)
2019年7月24日、9月25日、11月15日 BL6N1 (3シフト)

2. 概要

樹脂基板上に低抵抗酸化インジウムスズ (ITO) 薄膜を形成する透明導電体作製技術の開発を進めている。本研究では、ITO 薄膜の膜厚および成膜時の酸素供給量比を変えた試料を作製し、薄膜 X 線回折 (XRD)、X 線光電子分光 (XPS) および X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を行った。

樹脂にバッファ層を設けた基板上にスパッタリング法で ITO 薄膜を成膜し、ITO 薄膜の膜厚方向での結晶配向性、および成膜時の酸素供給量比の最適化を行い、ITO 薄膜を低抵抗化するための指針を得ることができた。

3. 背景と研究目的

航空機用あるいは車両用にアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂などの大型の透明樹脂成形製品が使用されてきている。近年では機能性を付与する目的で、電磁波シールド、透明ヒーターあるいは表示機器の透明電極などへの応用展開が進められている。しかし、樹脂基板上へ透明導電薄膜形成においては、成膜中や成膜後の加熱による結晶化を実施できないので、低抵抗化が困難という問題がある。

通常、ITO 薄膜は成膜中や成膜後の加熱処理を行わない場合には、ガラス基板上における比抵抗値は $44 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ と報告されている^[1]。本研究のバッファ層を設けたアクリル樹脂上に ITO 薄膜を成膜した場合には、成膜後に加熱しない場合の比抵抗値が $0.79 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ となっている。本研究では、バッファ層を設けることにより ITO 薄膜が低抵抗となっている要因を解明するために、ITO 薄膜の構造解析を行って、ITO 薄膜の成膜条件最適化の指針を得ることにより、更なる ITO 薄膜の性能向上を目指す。また、ITO 薄膜の電気的性能が成膜時の酸素分圧に依存するという報告があるので^[2, 3]、本研究の装置で作製した ITO 薄膜がどのような挙動を示すのかを確認することも目的の一つである。

4. 実験内容

4.1 試料の作製

DC マグネトロンスパッタリング法により、室温においてバッファ層 (高架橋アクリル系) を設けた ITO 薄膜を形成した試料を作製した。アクリル樹脂上にバッファ層を形成した基板 (基板 A) において、ITO 薄膜の膜厚を 8 nm から 430 nm まで変えて試料を作製した。また、ホウケイ酸ガラス上にバッファ層を形成した基板 (基板 B) 成膜時の酸素供給量比 $=[\text{O}_2]/([\text{O}_2]+[\text{Ar}])$ を 1.0、1.5、2.0、2.5%とした試料を作製した。

4.2 測定

4.2.1 XRD

基板 A 上に酸素供給量比 2.0%で成膜した ITO 薄膜を、ビームライン BL8S1 で薄膜 XRD 測定 (Out of plane 法) を行った。測定条件としては、波長 1.35 \AA 、斜入射角度 0.3° 、測定角度範囲 $8 \sim 60^\circ$ であり、

分光器は単結晶分光器を、検出器は二次元検出器 PILATUS 100K を使用して測定を行った。

4.2.2 XPS

基板 B 上に膜厚を 300 nm と一定として、酸素供給量比を変えて成膜した ITO 薄膜をビームライン BL6N1 を用い、光エネルギー3keV で XPS 測定を行った。

4.2.3 XANES

基板 A 上に酸素供給量比 2.0% で、膜厚 15、46、87、310 nm で成膜した ITO 薄膜をビームライン BL6N1 を用いて、In の L3 吸収端付近の XANES の測定を転換電子収量法で行った。

5. 結果および考察

5.1 ITO 薄膜の構造解析

基板 A 上に ITO 薄膜の膜厚を変えて成膜した試料の薄膜 XRD 測定の結果を図 1 に示す。ITO 薄膜は、非晶性成分が多いが、結晶方位 222 回折線と 440 回折線の配向が見られる。2θ が 11°、22°、33° 付近のピークは、ITO 薄膜の膜厚の増加とともに減少していくので、バッファ層に由来するピークと考えられる^[1]。

アクリル樹脂上にバッファ層無しで成膜した ITO 薄膜においては、222 回折線と 440 回折線のピーク強度が小さく、比抵抗値が高くなっている。また、密着性が低く良好な ITO 薄膜を成膜することができない。

ITO 薄膜が 8 nm の場合には、結晶性のピークは検出できず、非晶性であることが分かった。また、電気抵抗値は絶縁性を示した。

ITO 薄膜の膜厚が大きくなると 222 回折線と 440 回折線のピーク強度は増加する傾向にある。各膜厚の ITO 薄膜の 222 回折線と 440 回折線のピーク面積合計値と比抵抗値の膜厚依存性を図 2 に示す。

ITO 薄膜成長初期においては、非晶質の ITO が形成されており、膜厚が大きくなると結晶性の ITO が成長していくものと考えられる。

ITO 薄膜の膜厚が 100 nm 程度以下では、膜厚が厚くなるとともにピーク面積が増加していくが、100 nm 以上ではほぼ一定の値となっている。このことは分析深さが約 100 nm であると考えられ、膜厚が 100 nm 以上になると、バッファ層に由来するピークが見られなくなることに対応している。

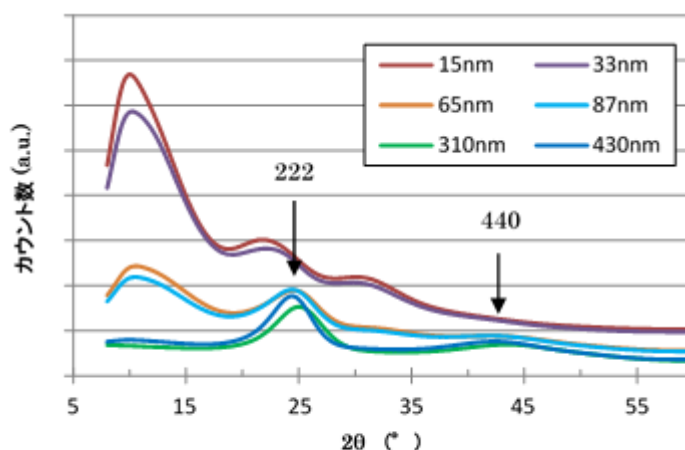


図 1. 薄膜 XRD (ITO 薄膜変更) スペクトル

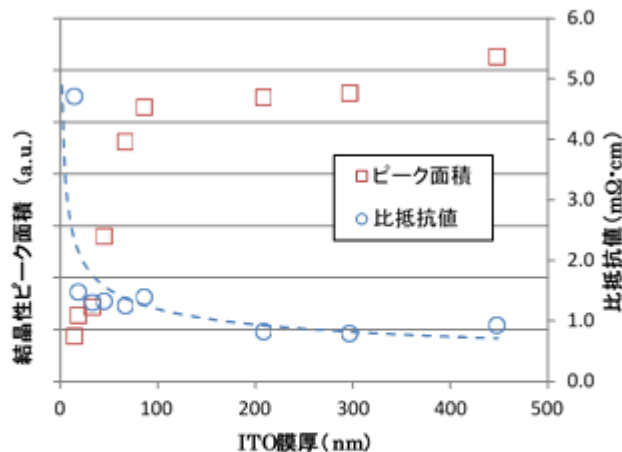


図 2. 結晶性ピーク面積と比抵抗値の関係

ITO 薄膜の膜厚が異なる試料を、転換電子収量法を用いて In の L3 吸収端付近の XANES 測定を行った結果を図 3 に示す。膜厚によらずスペクトル形状はほとんど同じであり、In の化学状態の差は見られなかった。

5.2 成膜条件—酸素供給量比—の効果

ITO 膜厚を 300 nm と一定とし、酸素供給量比を変えて成膜した試料の薄膜 XRD 測定結果を図 4 に示す。酸素供給量比 2.0% および 2.5% で成膜した ITO 薄膜の 222 回折線と 440 回折線のピーク面積が大きく、比抵抗値が小さい結果であった。

酸素供給量比を変えて成膜した ITO 薄膜を XPS 測定し、O1s スペクトルの結果を図 5 に示す。530.4 eV が格子間位置の酸素、532.0 eV はサブオキシサイドの酸素に由来するピークであると報告されている^[4,5]。表 1 に、酸素供給量比に対する比抵抗値および全ピーク面積に対する 530.4 eV のピーク面積比を示す。酸素供給量比 2.0% において、格子間位置の酸素の比率が少し高いことが分かった。しかし、この差が比抵抗値には大きな影響を与えていないものと考えられる。

In 3d_{3/2} と 3d_{5/2}、および Sn 3d_{3/2} と 3d_{5/2} のスペクトルのピーク位置や形状については、酸素供給量比によらず変化は見られなかった。

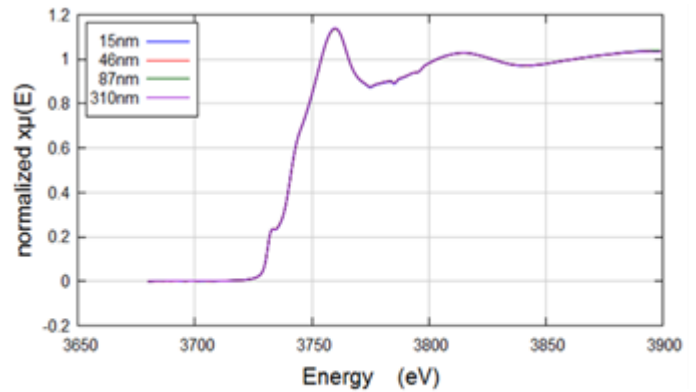


図 3. ITO 薄膜の XANES スペクトル

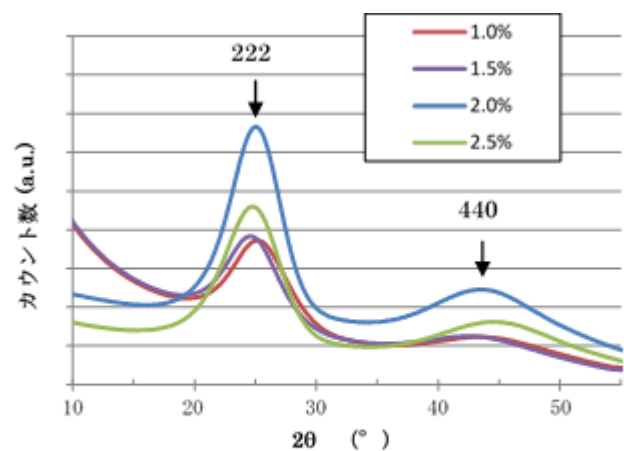


図 4. ITO 薄膜 XRD スペクトルの酸素供給量比依存性 (ITO 膜厚: 300nm)

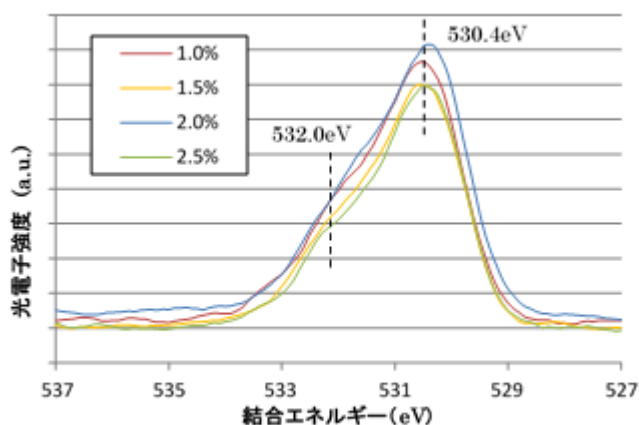


図 5. ITO 薄膜の XPS O1s スペクトル

表 1. 酸素供給量比による比抵抗値とピーク面積比の依存性

酸素供給量比 (%)	比抵抗値 (mΩ・cm)	ピーク面積比 (%)
1.0	1.42	62
1.5	0.89	64
2.0	0.79	69
2.5	0.79	67

5.5 まとめ

アクリル樹脂基板上に低抵抗 ITO 薄膜を成膜するためには、適切なバッファ層を設ける必要があることが確認でき、電気的特性の良好な ITO 薄膜の成膜条件の指針を得ることができた。

アクリル樹脂基板上に低抵抗 ITO 薄膜が得られる理由としては、基板近傍では非晶性の ITO が生成するが、15 nm 程度の膜厚になると結晶が成長し、数十 nm 以上の膜厚になると良好な結晶粒子が成長していくものと考えられる。膜厚が 100 nm 以上では、比抵抗値や結晶性ピークの面積はほぼ一定となり、良好な ITO 結晶が成長していることが確認できた。

スパッタ成膜時の酸素供給量比への依存性に関しては、酸素供給量比が 2.0% および 2.5% の ITO 薄膜の比抵抗値が小さくなっており、222 回折線と 440 回折線のピーク面積が大きいことがその理由と考えられる。

6. 今後の課題

ITO 薄膜とバッファ層の界面近傍における ITO の結晶性や化学状態を解析することにより、ITO 薄膜とバッファ層の密着性評価や ITO 薄膜の応力解析手法を確立したい。

アクリル樹脂以外の透明樹脂基板上への低抵抗 ITO 薄膜形成のために最適なバッファ層の検討を行う。電気抵抗値、光学的透明性、ITO 薄膜や基板との密着性が良好なバッファ層を見出すことが課題になる。

ITO 薄膜の成膜条件では、酸素供給量の影響が大きいことが確認された。今後、3 次元形状からなる大型製品において良好な面内の電気抵抗値分布とするために、酸素を均一に供給する方法についての最適化検討を行いたい。

7. 参考文献

- [1] JIU Jing, ZUO Yan, J. Wuhan Univ. Technology –Mater. Sci. Ed.、753(2010)
- [2] 内藤健太郎、飯草仁志、東ソー研究・技術報告、第 47 巻、11 (2003)
- [3] 高澤 悟、浮島禎之、谷 典明、石橋 暁、ULVAC TECHNICAL JOURNAL, No.64,18(2006)
- [4] John C. C. Fan and John B. Goodenough, J. Appl. Phys.、Vol. 48、No. 8、3524(1977)
- [5] 折田政寛、坂井裕之、竹内恵、山口洋一、藤本俊幸、福本夏生、小島勇夫、表面科学、Vol. 17、No. 8、440(1996)