

(様式第4号)

## IZO 膜の構造と電子状態のキャラクタリゼーション Characterization of structure and electronic state of IZO film

山元 隆志、藤田 学、辻 淳一  
Takashi Yamamoto, Manabu Fujita, Jun-ichi Tsuji

(株)東レリサーチセンター  
Toray Research Center, Inc.

### 1. 概要

キャリア密度の異なる IZO 膜の電子状態について、X 線光電子分光法 (PES) および X 線吸収微細構造 (XAFS) を用いて調べた。キャリア密度が違ってもバンドギャップはほぼ同等であることが分かった。しかしながら、この結果は光学的バンドギャップの測定から得られる傾向とは異なっていた。これらの結果から、PES と XAFS から得られるバンドギャップは、光学的バンドギャップとは起源が異なる可能性が示唆された。

#### (English)

We investigated the electronic state of the IZO thin films with different carrier density by X-ray photoelectron spectroscopy (PES) and X-ray absorption fine structure (XAFS). In the IZO films with different carrier density, no remarkable change of the band gap was observed. This result was not consisted with the tendency obtained from the measurement of the optical band gap. Therefore, it is thought that the band gap obtained from the PES and XAFS has a different origin from the optical band gap.

### 2. 背景と研究目的

Indium Tin Oxide (ITO)は、フラットパネルディスプレイや太陽電池などの分野で透明導電膜として用いられている。一方、Indium Zinc Oxide (IZO)膜は ITO 膜に比べて面内均一性や加工特性に優れ、次世代の透明導電膜として期待されている。この IZO 膜の特性を向上させるため、成膜条件の改良などが試されているが、特性を支配する要因が詳細には明らかとされておらず、より詳細な構造および電子状態の評価が望まれている。

XAFS (主に硬 X 線領域の XAFS 分析)は化学構造解析に有効であり、また、NEXAFS (主に軟 X 線を用いた XAFS 分析)や PES は電子状態解析に有効である。特に IZO については、NEXAFS から得られる O *K*-edge スペクトルと PES で得られる Valence スペクトルが、それぞれ伝導帯下端と価電子帯上端の情報を反映していると考えられ、両手法の組み合わせにより表面付近のバンドダイアグラムが評価できる。

本研究では、成膜条件 (含む電気特性) の異なる IZO 膜を PES、NEXAFS、XAFS の各手法で分析し、併せて、分光学的なバンドギャップの測定結果との比較を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

Si 基板上に DC マグネトロンスパッタ法にて約 400nm の IZO 膜を成膜した。スパッタガスは Ar を用い、酸素流量比を変えることでキャリア密度を制御した。酸素流量比は 0% (IZO 1)、1% (IZO 2)、5% (IZO 3) とした。本 3 試料を PES 分析、XAFS 分析、NEXAFS 分析に供した。

PES 測定により価電子帯付近の電子状態解析を実施した。なお、励起光のエネルギーは O1s 内殻ピークも併せて取得する必要があったために 700 eV とした。

NEXAFS、XAFS 分析の実施内容を下表に示す。なお、NEXAFS 分析は全電子収量法、XAFS 分析は転換電子収量法にて実施した。

表. 測定内容と測定試料の関係

項目	吸収端	BL	測定試料
NEXAFS	O <i>K</i>	12	IZO 1- IZO 3
	Zn <i>L</i>		IZO 1- IZO 3
	In <i>M</i>		IZO 1- IZO 3
XAFS	Zn <i>K</i>	11	IZO 1, IZO 3
	In <i>L</i>		IZO 1, IZO 3

#### 4. 実験結果と考察

図1に PES 測定から得られた全試料の価電子帯付近のスペクトルを示す。価電子帯の立ち上がり位置に顕著な違いは認められなかった。

図2に NEXAFS 測定から得られた全試料の O *K*-edge スペクトルを示す。O *K*-edge スペクトルの立ち上がり位置に顕著な違いは認められなかった。

図1および図2の結果から、酸素欠損量（キャリア密度）が異なっても、バンドギャップはほぼ同等である可能性が示唆される。一方、分光学的測定から、バンドギャップの値には IZO 3 < IZO 2 < IZO 1 の傾向が認められている。この傾向は、所謂バースタイン・モス効果（BM 効果）から考えられる傾向と同様である。即ち、PES と O *K*-edge スペクトルから推定されるバンドギャップに関する考察は、光学的バンドギャップの傾向とは一致しないことを示している。この違いが示す物理的な意味は現段階では明らかではないが、PES と NEXAFS の組み合わせによるバンドギャップは、光学的バンドギャップとは起源が異なる可能性が示唆される。

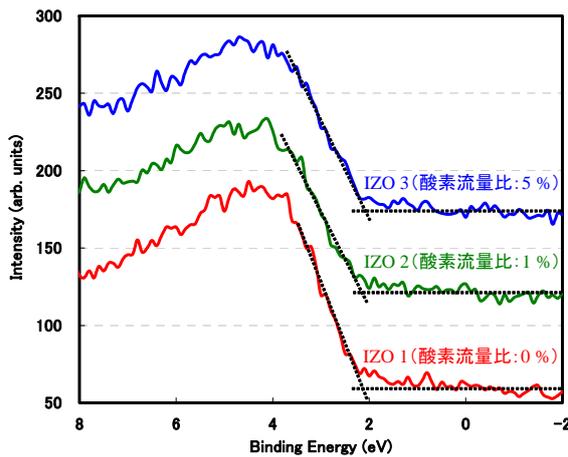


図1. 全3種類（IZO 1, IZO 2, IZO 3）のIZO膜から得られた価電子帯付近のPESスペクトル

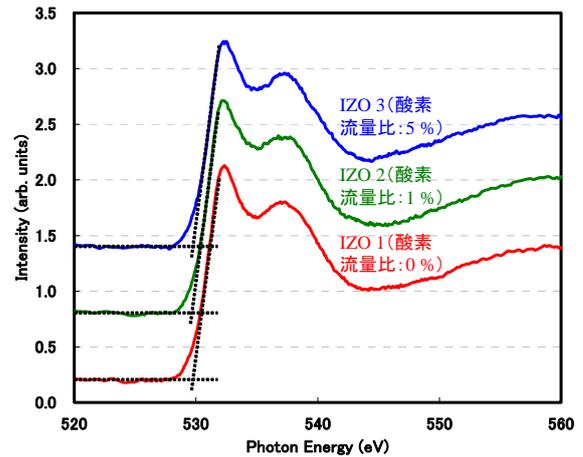


図2. 全3種類（IZO 1, IZO 2, IZO 3）のIZO膜から得られたO *K*-edgeスペクトル

図3に IZO 1 と IZO 3 の Zn *K*-edge スペクトルを示す。両試料の XANES スペクトルに顕著な違いは認められなかった。その他、In *L*-edge や Zn *L*-edge のスペクトル形状にも顕著な違いは認められなかった（In *M*-edge スペクトルは検出限界以下であった）。これらの結果から、IZO 膜中の Zn や In の状態について、顕著な違いはないことが分かった。

#### 5. 今後の課題

本実験において、キャリア密度の異なる IZO 膜間で電子状態や化学構造の明瞭な違いは確認できなかった。今後、測定系などの点で高感度化を目指したアプローチが必要と思われる。

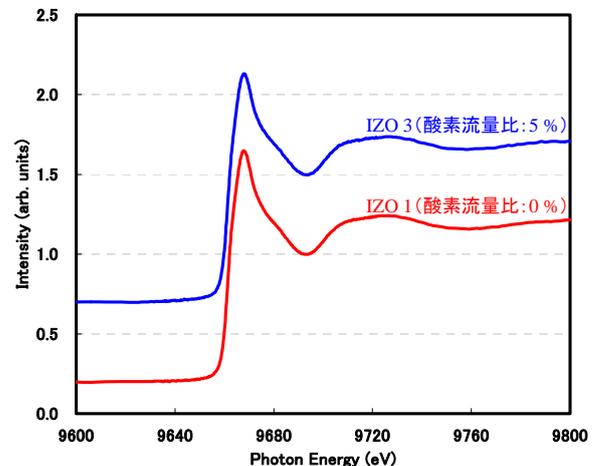


図3. 成膜条件の異なるIZO膜2種（IZO 1, IZO 3）から得られたZn *K*-edgeスペクトル

## 6. 論文発表状況・特許状況

本研究結果は、その他の電子状態分析結果の補足データとして加えて学会発表を行った(2010年度、秋季応用物理学会)。

## 7. 参考文献

Aiko Takasaki et al., AVS56 Poster, Work Function of TCO.

## 8. キーワード

透明導電膜、IZO、バースタイン・モス効果、PES、XAFS

## 9. 謝辞

本実験に関する試料をご提供いただき、加えて、分析結果に関して有益なご助言をいただきました青山学院大学の重里先生と岡先生に深く感謝いたします。