

共鳴光電子分光法による Ce 添加 In_2O_3 系透明電極薄膜の 電子状態解析

Analysis of electronic structure of Ce doped transparent conducting In_2O_3 films by resonant photoelectron spectroscopy

渋谷忠夫^a、吉仲正浩^a、島根幸朗^a、宇都野太^a、笠見雅司^a、斎藤祐児^b

Tadao Shibuya^a, Masahiro Yoshinaka^a, Yukio Shimane^a, Futoshi Utsuno^a, Masashi Kasami^a, Yuji Saitoh^b

^a 出光興産（株）中央研究所、^b 日本原子力研究開発機構

^a Idemitsu Kosan Co., Ltd., ^b Japan Atomic Energy Agency (JAEA)

BL23SU ステーションは Ce3d-4f 吸収領域の軟 X 線を有するためこの吸収を利用することにより低濃度 Ce の状態を高感度で検出することが可能である。したがって今回、新しく見出した Ce を添加することによりキャリア濃度および移動度の増大が可能になった酸化インジウム系透明電極材料に適用し、Ce の状態の定量化を試みるとともに電気特性との相関を検討した。

A BL23SU station in SPring-8 can detect chemical states of Ce ions in low content for high sensitivity by using a soft X-ray Ce3d-4f absorption (XAS). Chemical state analysis for Ce-doped indium oxide transparent films have been carried out to make it clear the effect of Ce to the electronic properties of films.

背景および目的

液晶ディスプレイをはじめとして、フラットパネルディスプレイの開発が急速に進んでいる。それらの高性能化には、透明電極の開発が果たす役割は大きい。透明電極に要求される高導電性を達成するには、添加の元素の選択が重要である。またこの仕様性能を達成するためには、添加元素の原子レベルでの存在様式を明かにし、その役割を解明することが必須となる。我々は酸化インジウム系透明電極材料に新たに Ce を添加することにより

XPS により電子状態解析を試みてきたが Ce の濃度が低いため詳しい解析は困難であった。BL23SU ステーションは Ce3d-4f 吸収領域の軟 X 線を有するためこの吸収を利用することにより高感度で Ce を検出することが可能であり、Ce の電子状態解析に非常に有効と考えられる。そこで今回製膜条件を変化させた Ce 添加系酸化インジウム薄膜の Ce の状態の定量化を試みるとともに電気特性との相関を検討した。

実験

試料は、Si 基板上に製膜した膜厚 10 ~

100nm 程度の $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 薄膜である。製膜時の酸素分圧を 0 ~ 10% まで変化させ、基板温度を室温にして作製した。

これらの試料について、BL23SU ステーションにおいて、全電子収量法により Ce3d-4f 吸収スペクトル測定を行い、Ce の状態変化の検討を行った。

結果および考察

図 1 に酸素分圧を変化させて製膜した薄膜の Ce3d-4f の吸収スペクトルの変化を示す。 CeO_2 薄膜のスペクトルを Ce4 価のリファレンスとした。酸素分圧 0% で製膜した膜のスペクトルは 882eV および 883eV 付近の 2 つのピークを示し、Ce は 3 価で存在すると判断した。 CeO_2 薄膜のスペクトルを元に、サンプルの Ce3 価および Ce4 価のスペクトルの形状を用いて波形分離解析を行い、その比を図 1 に併記した。また酸素分圧を増加させると 884.6eV 付近のピークが増加している。これは製膜時に酸素分圧を大きくすると Ce に 4 価の状態が増加してくる傾向を示している。

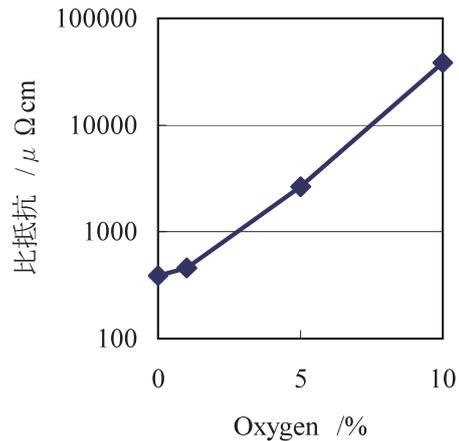


図 2 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 薄膜の電気特性

図 2 はスパッタガス中の酸素濃度に対する $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 薄膜の電気特性変化である。Ce の 4 価が増加するに従い比抵抗が増大しているが、酸素濃度増加による酸素欠陥の減少による影響の可能性も考えられる。

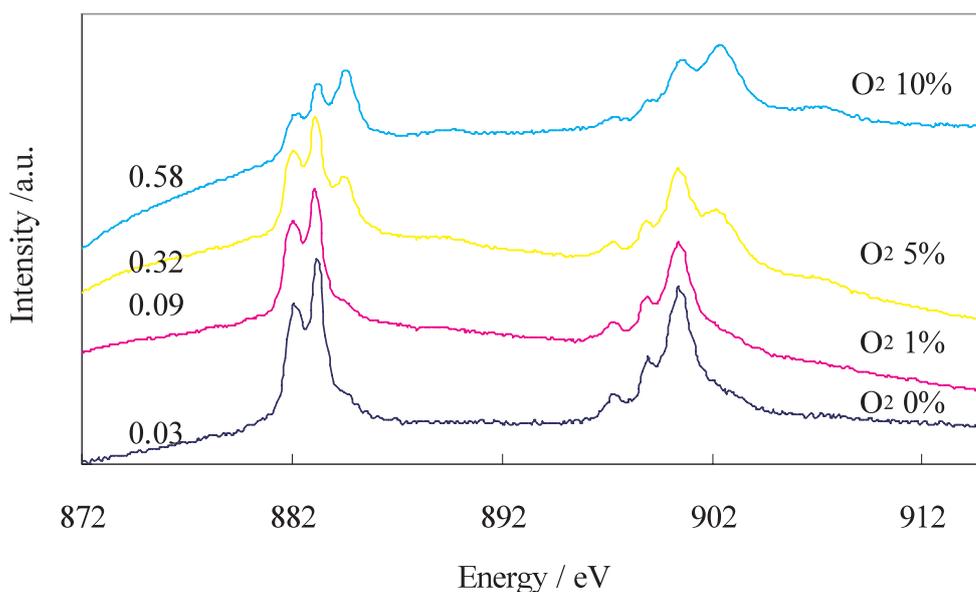


図 1 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ 薄膜の Ce3d-4f の吸収スペクトル (図中の数字は $\text{Ce}^{4+} / (\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ を示す)