

劣化したインジウム-スズ酸化膜のX線光電子分光分析

菅原智明、佐々木貢*、武藤正雄**、内藤俊雄***

Analysis on Deteriorated Indium Tin Oxide Films by Using X-ray Photoelectron Spectroscopy

Tomoaki Sugawara, Mitsugu Sasaki*, Masao Muto**, Toshio Naito***

要 旨

エレクトロルミネッセンス素子の部材の一つであるインジウム-スズ酸化膜の劣化について、光透過率測定、ホール測定、X線光電子分光分析を用いて解析した。素子に電圧を印加して発光させると、インジウム-スズ酸化膜は徐々に劣化し、膜表面は黒色化した。また、劣化とともに試料の電気抵抗は一桁以上高くなった。X線光電子分光分析の結果、In3d5/2ピークとIn3d3/2ピークは劣化前後で変化が認められなかった。一方、酸素1sスペクトルについては劣化後に高エネルギー側にシフトしており、化学状態が変化していることを明らかにした。

1. はじめに

酸化インジウムは3.75 eVのバンドギャップを持つ半導体であり¹⁾、インジウムにスズを添加したインジウム-スズ酸化物 (ITO) は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンス素子などの透明電極用材料として利用されている。透明電極は導電性と光透明性を併せ持つが、使用環境によっては急速に劣化することがあり、例えばエレクトロルミネッセンス (EL) 素子についてはITO膜が黒く変色する劣化モードが知られている^{2),3)}。

ITO膜の黒色化はEL素子の輝度を低下させる要因の一つであることから、黒色化を抑制することは素子の長寿命化を実現するための重要な課題と考えられる。しかしながら、劣化のメカニズムが複雑なため、十分解析されているとは言えない。これまでの研究から、ITO膜の黒色化は、屋外や

水分を多く含む環境において、より速く進行するとされている^{2) 4)}。またオージェ電子分光分析による劣化解析の結果、化学量論的組成のITOが劣化とともに酸素不足の組成となっていること、劣化後のインジウムのオージェスペクトルにケミカルシフトが見られることが報告されている⁴⁾。素子の黒色化に伴い、硫化亜鉛蛍光体粒子の表面が酸化されることも知られている⁵⁾。

本研究では、EL素子の劣化前後のITO膜を解析した。電気的特性測定から、黒色化とともに試料は高抵抗となり、一桁以上の抵抗値の上昇が見られた。X線光電子分光 (XPS) 分析の結果、劣化前後のIn3d5/2スペクトルとIn3d3/2スペクトルに変化がなく、Inの結合エネルギーは文献の値^{6),7)} とほぼ一致した。一方、酸素1sピークについては高エネルギー側へシフトし、化学状態が変化していることを明らかにした。

* (有) シー・エス特機

** (株) 北海光電子

***北海道大学大学院理学研究院

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で用いたEL素子の断面構造を図1に示す。試料の作製については、初めにシアノエチル系樹脂に、平均粒径が30 μm の硫化亜鉛蛍光体粉末と平均粒径が1~5 μm のチタン酸バリウム誘電体粉末を、それぞれ別々に分散させ、二種類のインキを作製した。次に印刷法により、チタン酸バリウムインキを背面電極であるアルミニウム箔に塗布し、誘電体層を形成した。誘電体層の表面に、硫化亜鉛のインキをさらに塗布し、発光層を作製した。続いて発光層の上に、ITO膜付きのポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを融着させた。EL素子は、アルミニウム製背面電極とITO製透明電極に交流電圧を印加することで発光する。分析サンプルについては、PETフィルムに蒸着されたITOフィルムをEL素子からピンセットで剥離させ、その後、数cm角にカットして試料とした。また、測定の際はサンプル表面をアースするため、導電性カーボンテープを試料台から橋渡しし、分析を行った。

2.2 分析

X線光電子分光 (XPS) 分析には、複合型X線励起光電子顕微鏡 (経済産業省H18~H19年度地域新生コンソーシアム研究事業による開発機器、ReviewPEEM) を使用した。MgK α を励起X線としてサンプルに照射し、パスエネルギー10 eV、ステップ幅0.1 eVでXPS分析を行った。スペクトル測定前には、分析室内でアルゴンイオンを試料に照射し、表面のクリーニングを行った。XPS測定のエネルギー補正については、サンプル表面のアース用導電性カーボンテープに由来するC1sスペクトルのピークエネルギーに合わせて、他のスペクトルを補正した。

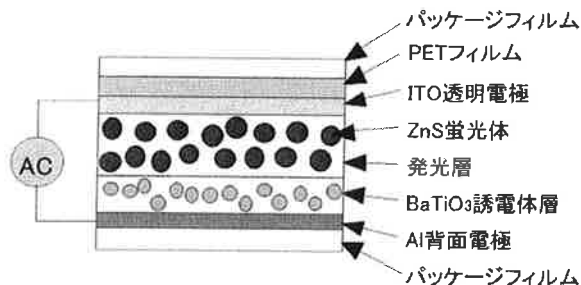


図1 EL素子の断面構造

光透過率測定には、紫外・可視分光分析装置 (PERKIN ELMER製Lambda19) を使用した。リファレンスにPETフィルムを用い、ダブルビーム法で測定を行った。また、電気的特性測定にはホール測定装置 (Bio-Rad製HL5500PC) を用いた。測定は磁場強度0.5 T、室温で行い、ファン・デル・パウ法によって試料の抵抗率、キャリア密度、移動度を評価した。

3. 実験結果および検討

3.1 黒色化した試料の光透過率とホール測定結果

ITO膜の光透過率測定結果を図2に示す。劣化していないサンプルについては、波長380~780 nmの可視光透過率が80 %以上を示した。一方、劣化後は光透過率が50~70 %にまで低下した。図2の波長330 nm付近のスペクトルを見ると、両者の基礎吸収端は一致していることから、劣化後のサンプルは均一に劣化しているのではなく、劣化していないITOも多少含まれていると考えられる。

ITO膜のホール測定結果を表1に示す。サンプルの電気抵抗率は劣化後に約一桁高くなっており、電気抵抗率の上昇の主な原因は、キャリア密度の低下よりも移動度の低下であることが分かった。

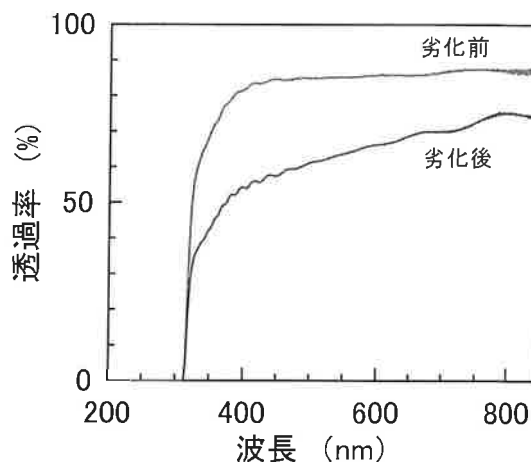


図2 劣化前後のITO膜の透過率測定結果

表1 ITO膜のホール測定結果

試料	電気抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	移動度 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	キャリア密度 (cm^{-3})
劣化前	0.9×10^{-3}	30.5	2.3×10^{20}
劣化後	2.9×10^{-2}	1.6	1.4×10^{20}

これは、劣化に伴いITOの電子構造の禁止帯に様々なレベルの欠陥準位が形成され、キャリアのトラップとなり、電子の移動度が低下したためと考えられる。また、劣化によって形成した欠陥が可視光を吸収したため、ITO膜が黒く見えるようになったものと考えられる。

3.2 ITO膜のXPS分析結果

黒色化したITO膜と劣化していない試料についてXPS分析を行った。帯電によるピークのシフトはほとんど見られなかった。図3に、 $\text{In}3d5/2$ スペクトルと $\text{In}3d3/2$ スペクトルを示す。文献⁹⁾から、 $\text{In}3d5/2$ スペクトルと $\text{In}3d3/2$ スペクトルは両者ともIn-O結合を示していることが分かった。サンプルの $\text{In}3d5/2$ スペクトルと $\text{In}3d3/2$ スペクトルのピーク位置と形状は、劣化前後で変化が認められなかった。しかしながらこれまでに、オージェ電子分光分析の結果、劣化とともにInMNNスペクトルに変化が見られると報告されている⁹⁾。したがってInのスペクトルに関しては、XPS分析よりもオージェ電子分光分析の方が化学状態をより反映した分析が可能であると考えられる。

次に、 $\text{O}1s$ スペクトルを図4に示す。図中の劣化前のITOの $\text{O}1s$ スペクトルは、 530.4 eV にピークがあり、 532.9 eV 付近にもサブピークが見られる。文献¹⁰⁾によると、 530.4 eV のピークが格子

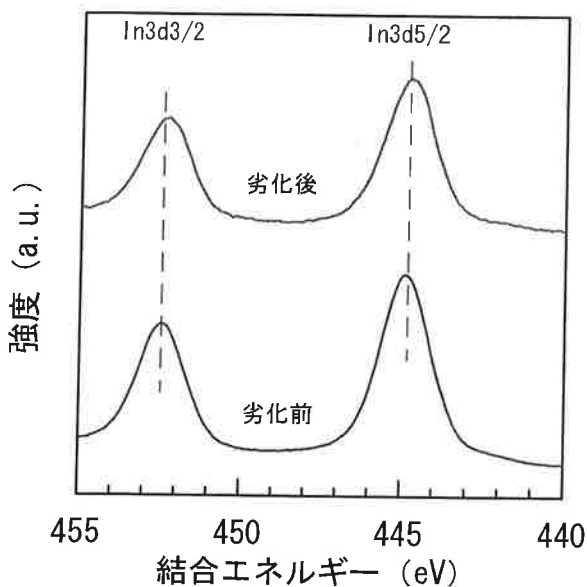


図3 ITO膜の $\text{In}3d5/2$ スペクトルと $\text{In}3d3/2$ スペクトル

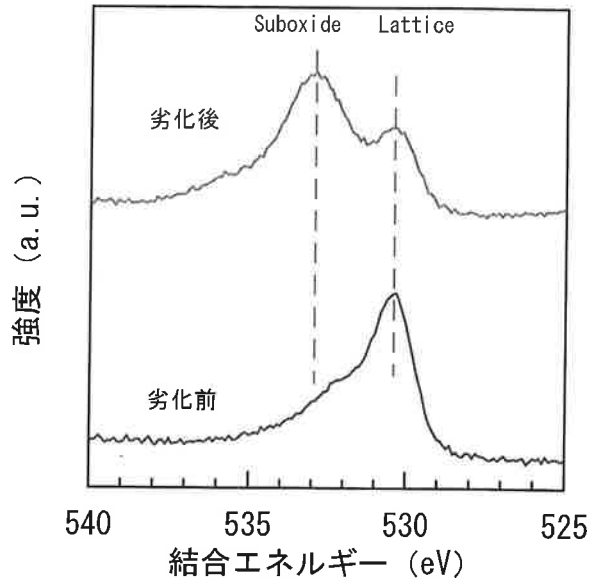


図4 劣化前後のITO膜の $\text{O}1s$ スペクトル

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と考えられ、劣化前後の試料のXPSスペクトルを比較した結果、ITO膜の黒色化に伴って格子間位置の酸素よりもサブオキシサイドの酸素の比率が増えることが分かった。これらの分析結果から、EL素子が劣化するにしたがって、ITO膜が通常の酸化物から亜酸化物へと変化し、同時に欠陥準位が増加するため、可視光が吸収されるようになり、黒色化が生じたものと考えられる。また、劣化により生成した欠陥準位はキャリアのトラップサイトとなり、電子の移動度が減少したため、電気抵抗が高くなったものと考えられる。

4. まとめ

EL素子の部材の一つであるITO膜の劣化について、光透過率測定、ホール測定、XPS分析を用いて解析した。EL素子を発光させることで、ITO膜は徐々に黒色化し、電気抵抗は一桁以上高くなった。XPS分析の結果、 $\text{In}3d5/2$ スペクトルと $\text{In}3d3/2$ スペクトルは劣化前後で変化が認められなかった。一方、酸素 $1s$ スペクトルについては劣化後に高エネルギー側のピークの比率が大きくなっており、化学状態が変化していることを明らかにした。

謝 辞

本研究は、経済産業省H18～H19年度地域新生コンソーシアム研究事業で開発した分析機器を使用して実施したものである。関係各位に御礼申し上げます。

参考文献

- (1)日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会：透明導電膜の技術（オーム社），（1999）,p.85
- (2)黒川仁士：LCDバックライトとしてのEL,月刊ディスプレイ,5月号（1996）,pp.46～50
- (3)平林克彦、小沢口治樹、辻山文治郎：分散型ELの劣化とS空孔との関係,信学会技研報告,Vol.82,No.68（1982）,pp.29～36
- (4)菅原智明、山田俊一、下野 功：エレクトロルミネッセントランプの黒色化とその原因,電気学会論文誌 A,Vol.118-A,No.7/8,（1998）,pp.812～818
- (5)菅原智明：表面分析装置を用いた電子部品の解析事例 - エレクトロルミネッセント素子への応用 -,JEOL EPMA・表面分析ユーザーズミーティング - 東京 - （2007）
- (6)C.D.Wagner : Practical Surface Analysis, John Wiley, Vol.1(1990), p.595
- (7)C.Korber, V.Krishnakumar, A.Klein, G.Panaccione, P.Torelli, A.Walsh, J.L.F.Da Silva, S.-H.Wei, R.G.Egdell and D.J.Payne : Physical Review B, Vol.81(2010), pp.165207-1～165207-9
- (8)Y.Shigesato, Y.Hayashi, A.Masui and T.Haranou : Jpn.J.Appl.Phys., Vol.30, No.4(1991), pp.814～819
- (9)W.F.Wu, B.S.Chiou and S.T.Hsieh : Semicond.Sci.Technol., Vol.9 (1994), pp.1242～1249
- (10)S.Luo, S.Kohiki, K.Okada, A.Kohno, T.Tajiri, M.Arai, S.Ishii, D.Sekiba, M.Mitime and F.Shoji : Applied Materials & Interfaces, Vol.2, No.3(2010), pp.663-668