

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1705039F

B L 番号：BL15

(様式第 5 号)

## 実施課題名

大気焼成によるアモルファス Ga および Sn 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化に関するその場 XRD 調査 (その 4)

English

In-situ XRD Experimental investigation on crystallization behavior of Ga or Sn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films during annealing in air (4)

著者・共著者 氏名

賈軍軍、岡島敏浩、重里有三

English

Junjun Jia<sup>1)</sup>, Toshihiro Okajima<sup>2)</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1)</sup>

著者・共著者 所属

青山学院大学理工学部<sup>1)</sup>、九州シンクロトロン光研究センター<sup>2)</sup>

English

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University<sup>1)</sup>,  
Kyushu Synchrotron Light Research Center<sup>2)</sup>

- ※ 1 先端創生利用 (長期タイプ) 課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文 (査読付) の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です (トライアル利用を除く)。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください (各実験参加機関より 1 人以上)。

## 1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

近年アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  系薄膜材料は柔軟性と低温プロセスが要求されるフレキシブル基板ディスプレイ等に応用されている。優れた電気特性と可視光領域に高い透過率を持つ  $\text{In}_2\text{O}_3$  は結晶化温度が低いため、多くのフレキシブルデバイスでは様々な不純物元素を添加し、アモルファス構造を維持している。本研究の目的は、アモルファス構造を持つ  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜、Ga 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜、および Sn 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化過程を調べ、結晶化過程において不純物の添加効果を明らかにすることである。2017 年 3 月と 5 月の測定結果を踏まえて、結晶化を始める温度付近で In-situ XRD 測定を用いて細かく測定し、Avrami 式を用いて Ga と Sn の添加効果を定量的に評価した。50 at.% の Ga を添加すると、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度が 700°C 付近になり、10 at.% の Sn を添加すると、180°C 付近になることが明らかになった。

(English)

Recently, amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based thin films are widely applied in various flexible electronic devices because of their suitable for the low-temperature process and flexibility. Amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based thin films have high conductivity and visible transmittance. Because low crystallization temperature, the impurity doping is often used to improve the crystallization temperature for the application in the flexible devices. In this study, we investigated the crystallization behavior of amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$  and Ga or Sn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film, and studied the effect of these impurity atoms on crystallization process. Sn of 10 at.% in  $\text{In}_2\text{O}_3$  film make the crystallization temperature of amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$  film to  $\sim 180^\circ\text{C}$ , and Ga of 50 at.% make the crystallization temperature up to  $\sim 700^\circ\text{C}$ .

## 2. 背景と目的

現在、 $\text{In}_2\text{O}_3$ -based 薄膜材料はスマートフォンなどの液晶パネルの透明電極や薄膜トランジスタの酸化半導体材料として広く応用されている [1-9]。 $\text{In}_2\text{O}_3$ -based アモルファス薄膜はスパッタリング法など汎用性のある成膜法で容易に低温成膜でき、近年では柔軟性と低温プロセスが要求されるフレキシブル基板ディスプレイ等に应用されている [2-4]。しかし、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度は低いため、容易に結晶化してしまう。結晶化によって、電気特性などの物性が変化し、デバイスの耐久性など素子特性に大きく影響する。それを防ぐためには、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜に Zn や Ga など不純物元素を添加し、結晶化温度を上昇させる工夫が必要である。アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度が  $160^\circ\text{C}$ 程度で、Sn を添加すると  $180^\circ\text{C}$ 程度、Ga を添加すると  $200^\circ\text{C}$ 程度、Zn を添加すると  $500^\circ\text{C}$ 程度まで上昇する。しかし、不純物の添加に伴い結晶化温度が増加するメカニズムに関しては、まだ明らかになっていない。そのため、本応募研究では、不純物 Ga または Sn の添加による、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化への影響を調べ、不純物元素の添加メカニズムを明らかにする。この研究で結晶化過程に関して得られる系統的な知見は、 $\text{In}_2\text{O}_3$ -based アモルファス薄膜の結晶化において不可欠な知識になり、透明電極や TFTs が高精彩のフレキシブル液晶やフレキシブル有機 EL ディスプレイに実用化されていく上で大きな役割を果たすことが期待できる。

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

アモルファス Sn および Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜は  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$  複合酸化物ターゲット ( $\text{SnO}_2 = 10.0 \text{ wt.}\%$ ) と  $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  複合酸化物ターゲット ( $\text{Ga} = 50.0 \text{ at.}\%$  and  $33.3 \text{ at.}\%$ ) を用いて DC スパッタ法で作製した。成膜する際に、基板温度は室温で、投入電力は  $100\text{W}$  とした。その場 XRD 測定に関して、X 線のエネルギーは  $8 \text{ keV}$  にした。薄膜サンプルを毎分  $30^\circ\text{C}$  で室温から設定温度まで昇温し、設定温度に達した後、5 分毎に XRD 測定を行い、3~5 時間経過するまで XRD 測定を繰り返した。Sn を添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の設定焼成温度は  $175^\circ\text{C}$ 、 $195^\circ\text{C}$  とした。50 at.% Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の設定焼成温度は  $700^\circ\text{C}$ 、 $710^\circ\text{C}$ 、 $720^\circ\text{C}$  とした。33.3 at.% Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の設定焼成温度は  $680^\circ\text{C}$ 、 $690^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$  とした。測定する際、2 次元検出器の  $2\theta$  角度範囲は  $20^\circ \sim 38^\circ$  で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の (211) 面、(222) 面、(400) 面の変化をその場で測定した。

## 4. 実験結果と考察

図 1 には、各測定温度において *in-situ* XRD を用いて測定した Sn 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) ピークの積分強度と経過時間の関係を示している。ここで、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) の積分強度が結晶化度を表している。測定温度が  $175^\circ\text{C}$  の時に、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) の積分強度が経過時間の増加と共に緩やかに上昇するが、測定温度が  $195^\circ\text{C}$  まで上昇すると短時間で急に増加する。これは測定温度が高いほど、結晶化速度が速くなるということを意味している。

以上の実験データに基づいて、以下の Avrami 式を用いて三つの測定温度で得られた  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) ピークの積分強度と経過時間の関係曲線をフィッティングした。

$$f_c = A(1 - \exp(-k(t - t_x)^d))$$

ここで、 $f_c$  は結晶化度、 $t$  は焼成経過時間、 $A$  は頻度因子、 $k$  は速度定数、 $d$  は結晶化指数。フィッティングパラメータは表 1 で示している。

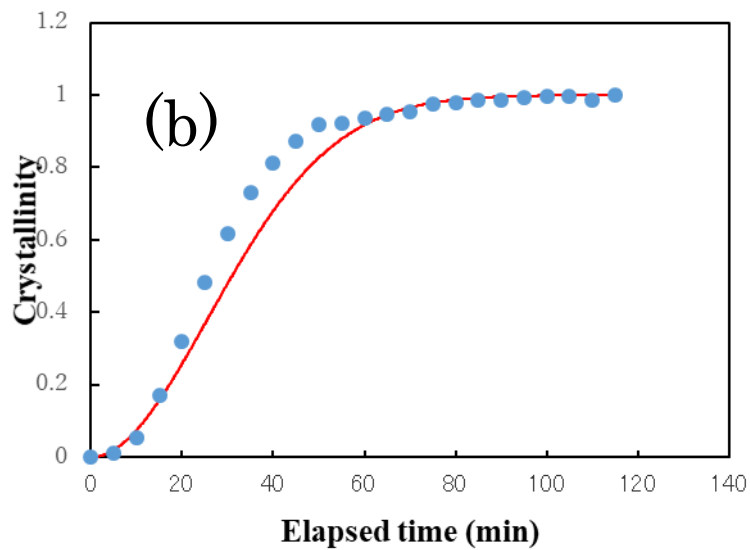
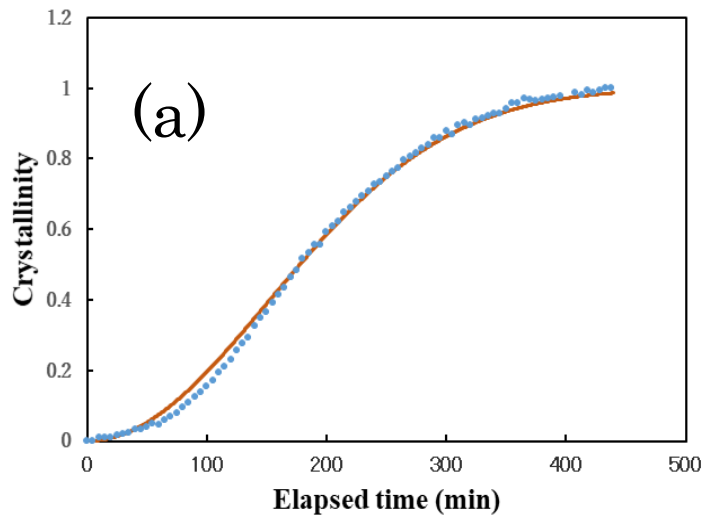


図 1、大気中各測定温度において、焼成経過時間の増加に伴った Sn 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化度の変化。(a) 175°C、(b) 195°C

表 1 で示した結晶化速度定数が徐々に大きくなって、焼成温度が高くなって結晶化速度が速くなることが明らかになった。また、結晶化指数  $d$  は 2 前後であった。今後、透過型電子顕微鏡を用いて結晶化した薄膜構造を詳細に分析し、結晶化メカニズムを明らかにする。

表 1. 各測定温度における Sn 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化速度定数と結晶化指数

| 測定温度   | $k$                   | $d$  |
|--------|-----------------------|------|
| 175 °C | $2.06 \times 10^{-5}$ | 2.01 |
| 195 °C | $9.17 \times 10^{-4}$ | 1.93 |

図 2 には、各測定温度において *in-situ* XRD を用いて測定した Ga を 50.0 at.% 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) ピークの積分強度と経過時間の関係を示している。アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化と同じように、測定温度が低い時は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) の積分強度が経過時間の増加と共に緩やかに上昇するが、測定温度が上昇するほど短い時間内で急激に増加する。

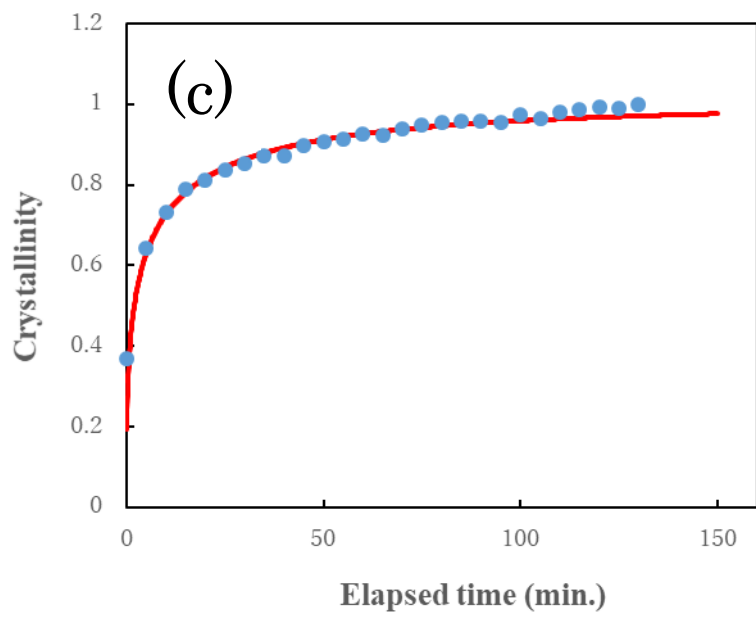
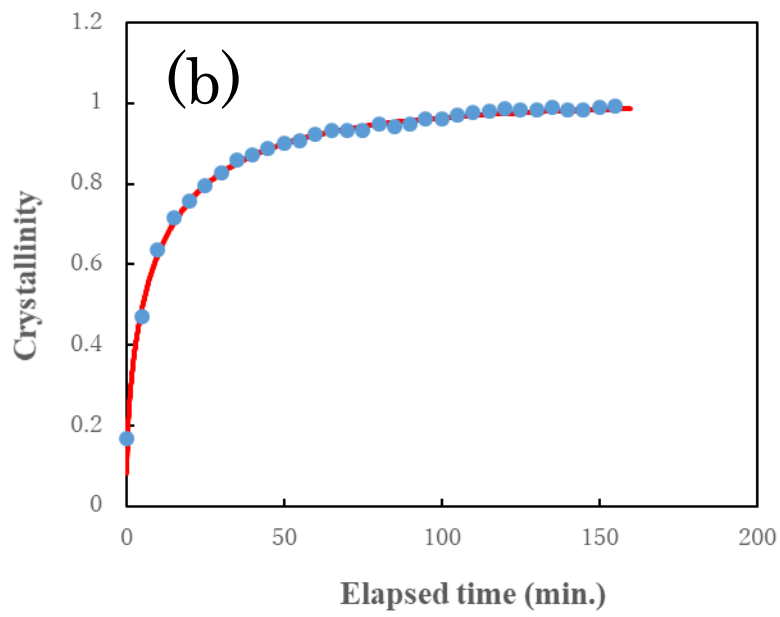
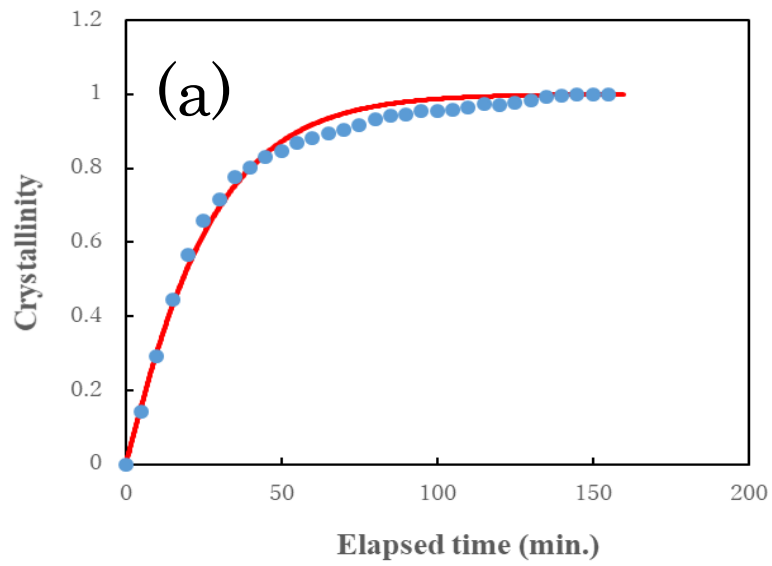


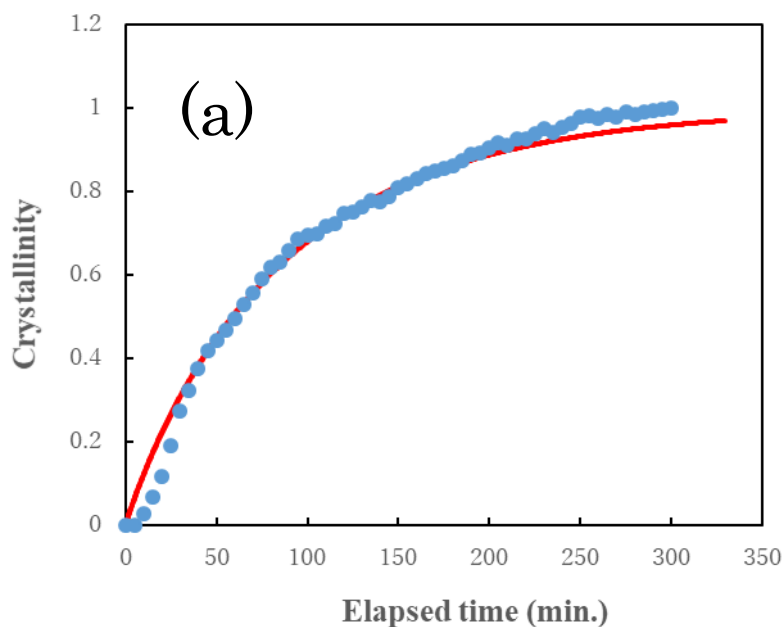
図2、大気中各測定温度において、焼成経過時間の増加に伴った Ga 50.0 at.% 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化度の変化。(a) 700°C、(b) 710°C、(c) 720°C

表 2. 各測定温度における Ga を 50.0 at.% 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化速度定数と結晶化指数

| 測定温度   | $k$   | $d$   |
|--------|-------|-------|
| 700 °C | 0.030 | 1.08  |
| 710 °C | 0.288 | 0.53  |
| 720 °C | 0.528 | 0.390 |

表 2 で示した結晶化速度定数が徐々に大きくなって、焼成温度が高くなって結晶化速度が速くなることが明らかになった。また、結晶化指数  $d$  が 1 以下になり、薄膜表面から結晶化することが明らかになった。今後、透過電子顕微鏡を用いて結晶化した薄膜構造を詳細に分析し、結晶化メカニズムを明らかにする。

図 3 には、各測定温度において *in-situ* XRD を用いて測定した Ga を 33.3 at.% 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) ピークの積分強度と経過時間の関係を示している。アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化と同じように、測定温度が低い時は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) の積分強度が経過時間の増加と共に緩やかに上昇するが、測定温度が上昇するほど短い時間内で急激に増加する。



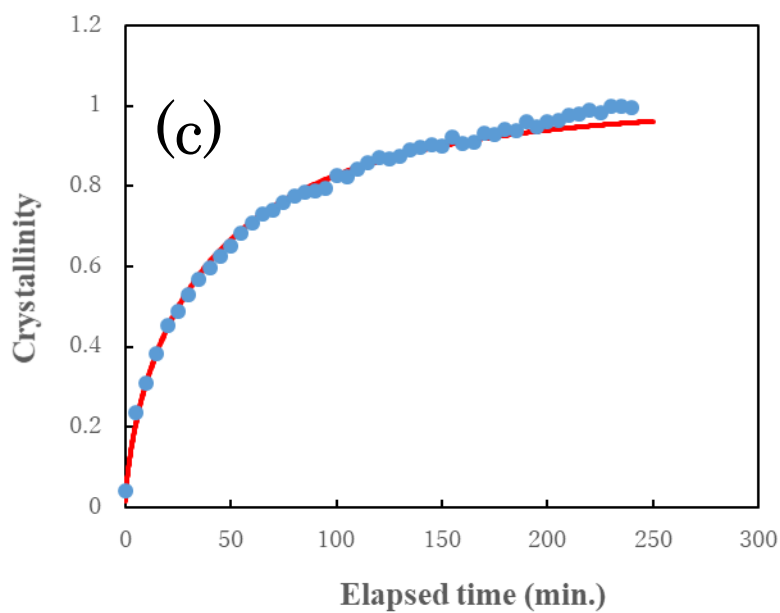
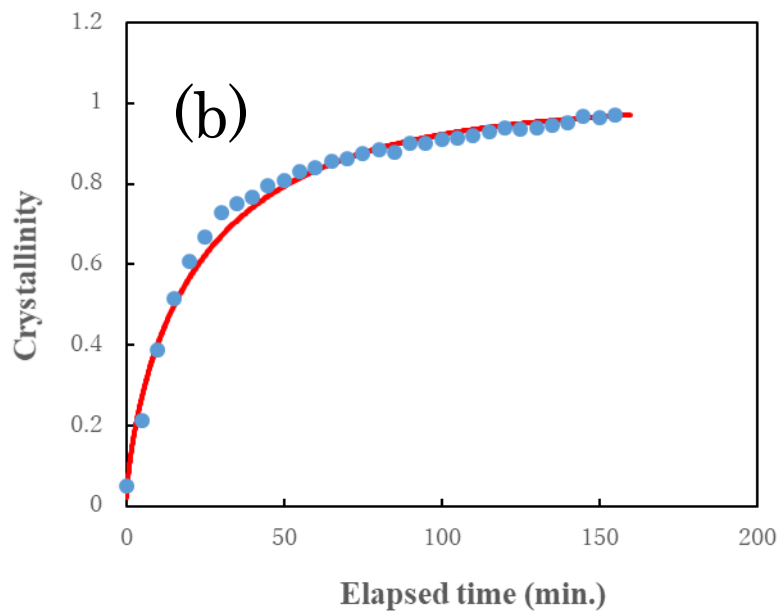


図 3、大気中各測定温度において、焼成経過時間の増加に伴った Ga 33.3 at.% 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化度の変化。(a) 680°C、(b) 690°C、(c) 700°C

表 3. 各測定温度における Ga を 33.3at.% 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化速度定数と結晶化指数

| 測定温度   | $k$   | $d$  |
|--------|-------|------|
| 680 °C | 0.015 | 0.94 |
| 690 °C | 0.105 | 0.69 |
| 700 °C | 0.078 | 0.67 |

表 3 で示した結晶化速度定数が徐々に大きくなって、焼成温度が高くなって結晶化速度が速くなることが明らかになった。また、結晶化指数  $d$  が 1 以下になり、薄膜表面から結晶化することが明らかになった。今後、透過電子顕微鏡を用いて結晶化した薄膜構造を詳細に分析し、結晶化メカニズムを明らかにする。

## 5. 今後の課題

今回の測定では、Sn および Ga 添加アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化挙動を調べた。アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜は約  $160^\circ\text{C}$  から結晶化し、Ga を 30 at.% 添加すると結晶化温度が  $180^\circ\text{C}$  付近に上昇し、Ga を 30 at.% 添加すると結晶化温度が  $700^\circ\text{C}$  付近に上昇する。不純物元素の添加によって、結晶化温度が上昇することを明らかにした。また、結晶化温度より高い温度で焼成すると、結晶化速度定数が大きくなり、素早く結晶化する。今後は結晶化する際の Ga の役割を明らかにするため、*in-situ* XAFS 測定を行う。

## 6. 参考文献

- 1) Effect of nitrogen addition on the structural, electrical, and optical properties of In-Sn-Zn oxide thin films, Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Ayaka Suko, Shin-ichi Nakamura, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, and Yuzo Shigesato, Applied Surface Science 396 (2017) 897.
- 2) Crystallization behavior during transparent  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO film growth”, Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Yuzo Shigesato, Physica Status Solidi A 213 (2016) 2291.
- 3) Crystallization behavior of amorphous indium-gallium-zinc oxide films and its effect on thin-film transistor performance, A. Suko, J. Jia, S. Nakamura, E. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 035504.
- 4) Direct observation of the band gap shrinkage in amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO thin films, Junjun Jia, Nobuto Oka, Yuzo Shigesato, Journal of Applied Physics 113 (2013) 163702.
- 5) Formation of homologous  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$  thin films and its thermoelectric properties, Junjun Jia, Cleve Ow-Yang, Guliz Inan Akmehe, Shin-ichi Nakamura, Kunihisa Kato, and Yuzo Shigesato, Journal of Vacuum Science & Technology A 34 (2016) 041507.
- 6) Amorphous indium-tin-zinc oxide films deposited by magnetron sputtering with various reactive gases: Spatial distribution of thin film transistor performance, Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, Koki Yanao, Yuzo Shigesato, Applied Physics Letters 106 (2015) 023502.
- 7) In-situ analyses on negative ions in the Indium-Gallium-Zinc oxide sputtering process, Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Yuzo Shigesato, Applied Physics Letters 103 (2013) 013501.
- 8) Thermal conductivity of amorphous Indium-Gallium-Zinc oxide thin films, T. Yoshikawa, T. Yagi, N. Oka, J. Jia, Y. Yamashita, K. Hattori, Y. Seino, N. Taketoshi, T. Baba, and Y. Shigesato, Applied Physics Express 6 (2013) 021101.

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 9) Effect of nitrogen addition on the structural, electrical, and optical properties of In-Sn-Zn oxide thin films, Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Ayaka Suko, Shin-ichi Nakamura, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, and Yuzo Shigesato, Applied Surface Science 396 (2017) 897.
- 10) Crystallization behavior during transparent  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO film growth”, Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Yuzo Shigesato, Physica Status Solidi A 213 (2016) 2291.
- 11) Crystallization behavior of amorphous indium-gallium-zinc oxide films and its effect on thin-film transistor performance, A. Suko, J. Jia, S. Nakamura, E. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 035504.
- 12) Evolution of amorphous indium-gallium-zinc oxide films and its effect on thin-film transistor performance, A. Suko, J. Jia, S. Nakamura, E. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, Japanese Journal of Applied Physics 55 (2016) 035504.

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

酸化物半導体材料、その場 XRD 測定、結晶化過程

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2019年12月)