

(様式第 5 号)

## 実施課題名

大気焼成によるアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜及び Ga 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 2)

English

*In-situ* XRD Experimental investigation on crystallization behavior of amorphous  
 $\text{In}_2\text{O}_3$  & Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films during annealing in air (2)

著者・共著者 氏名

賈軍軍、岡島敏浩、重里有三

English

Junjun Jia, Toshihiro Okajima, Yuzo Shigesato

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、多くのアプリケーションに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。本研究では、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜に Ga を添加し、アモルファス構造からの結晶化過程を調べ、そのメカニズムを解明する事を目的とした。2017 年 3 月に 10 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  $160^\circ\text{C}$  から  $220^\circ\text{C}$  付近に上昇したことが分かり、本研究には、33 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  $660^\circ\text{C}$  付近に上昇した。Ga の添加によって結晶化温度が上昇することが明らかになった。さらに、結晶化温度より低い焼成温度では、長時間焼成すると薄膜内部から結晶化し、より高い焼成温度に短時間で薄膜表面から結晶化す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 such as Zn or Ga is often used to improve the crystallization temperature. In this study, we studied the crystallization behavior of Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film, and investigated the influence of Ga dopant on the crystallization behavior. Ga 33 at.% can make the crystallization temperature of amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film to increase to  $\sim 660^\circ\text{C}$ , which is obviously higher than that ( $220^\circ\text{C}$ ) of 10 at.% Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film. Below the crystallization temperature, the crystallization begins from the inside of thin film, whereas the crystallization begins from the surface of thin film above the crystallization temperature.

## 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 (Sn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) ) や IGZO 薄膜トランジスタ (TFT) などに酸化物半導体材料として応用されている (ここで、IGZO は酸化インジウム、酸化ガリウム、酸化亜鉛の複合酸化物である) [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応用されている [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、本応募研究は、不純物 Ga 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、そのメカニズムを解明する。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 が高精細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。

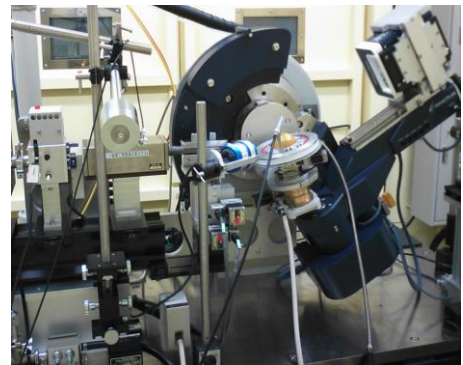


図 1、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系アモルファス酸化物薄膜の結晶化過程におけるその場 XRD 測定装置の外観

## 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  と Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  (IGO, In : Ga = 2 : 1) 薄膜は DC スパッタ法を用いて作製した。製膜する際に、基板温度は室温で、投入電力は 100W とした。その場 XRD 測定に関して、X 線のエネルギーは 8keV 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 時間経過するまで繰り返した。Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜(In:Ga=2:1)の設定温度は  $660^\circ\text{C}$ 、 $670^\circ\text{C}$ 、 $690^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  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) 面の变化をその場で測定した。

## 4. 実験結果と考察

その場 XRD を用いて、Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化挙動を調べた。 $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化に関して、 $160^\circ\text{C}$  付近で結晶化する事が明らかになった。10 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  $220^\circ\text{C}$  付近になり、33 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  $660^\circ\text{C}$  付近に上昇した。Ga の添加によって結晶化温度が上昇することが明らか

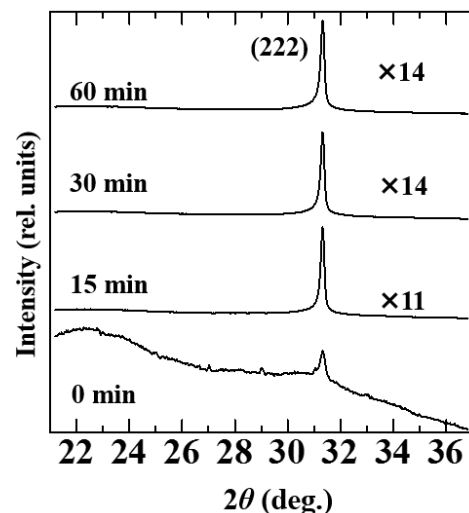


図 2、大気中  $700^\circ\text{C}$  の焼成において、その場 XRD 測定により焼成時間と Ga 33 at.% 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜 (222) ピークの変化

かになった。

図 2 には、700°Cにおいて、その場 XRD 測定によって測定した(222)の解析ピークの時間変化を示した。焼成時間の増加と共に、(222)面のピーク強度が強くなり、半値幅も狭くなった。これは薄膜中に  $\text{In}_2\text{O}_3$  の結晶子サイズが徐々に大きくなったためと考えられる。図 3 に、焼成時間の増加に伴う(222)面の回折ピークの積分強度の変化を示した。

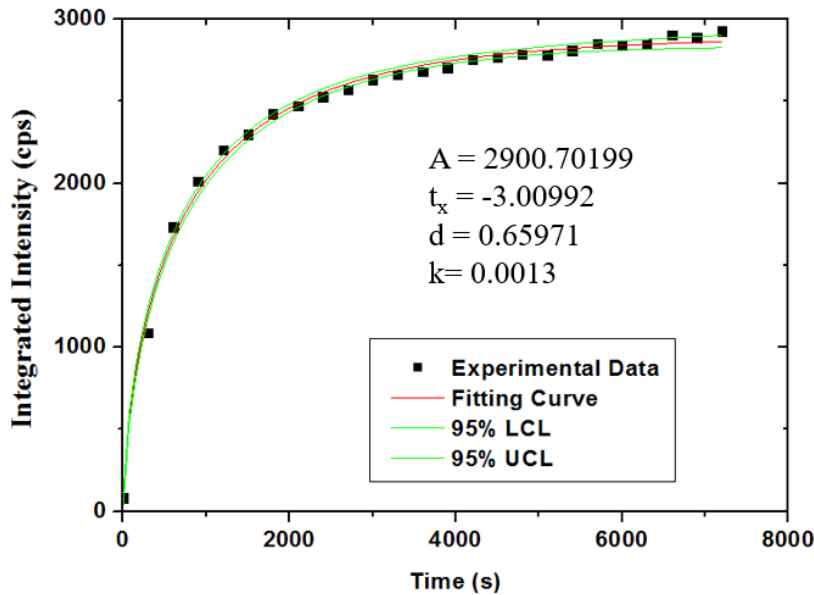


図 3、大気中 700°Cの焼成において、焼成経過時間において Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化度の変化

以下の Avrami 式に基づいて、様々な焼成温度で測定した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜および Ga 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の積分強度と焼成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。700°Cでは、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。また、660°C、670°C、690°Cにおいて測定結果もフィッティングした。その結果、温度の上昇に伴って、結晶化指数  $d$ が2.8から0.7まで変化し、低い温度で薄膜内部から結晶化し、高い焼成温度で界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、Ga を 33 at.%添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化挙動を調べた。Ga を 33 at.%添加すると、結晶化温度が 660°C付近になる。前回測定したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度は 160°C付近で、Ga を 10 at.%添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度は 220°C付近になる。Ga 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。今後は結晶化する際に、Ga の役割を明らかにするため、その場 in-situ XAFS 測定を行う。また、Avrami 式に適用できるかについて検討するため、様々な温度で焼成した  $\text{In}_2\text{O}_3$  と Ga 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の透過電子顕微鏡の観察も必要である。これから、様々な Ga 添加濃度を持つ IGO 薄膜をその場 XRD で測定し、透過電子顕微鏡の観察を併用して、アモルファス構造から結晶化する際に、Ga の役割を定量的に把握する。

## 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  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  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  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  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, Cleva 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  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  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.

#### 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： 2018年07月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期： 年 月)      |