

(様式第 5 号)

アモルファス WO₃ 薄膜の結晶化に関する その場 XRD 調査(I)

In-situ XRD Experimental investigation on crystallization of
amorphous WO₃ films (I)

賈軍軍¹⁾、福地彩夏²⁾、中村理紗²⁾、岡伸人¹²⁾
Nobuto Oka¹⁾, Ayaka Fukuchi¹⁾, Risa Nakamura¹⁾, Junjun Jia²⁾

早稲田大学¹⁾、近畿大学²⁾
Waseda University, Kindai University

- ※ 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）

酸化物タングステン (WO₃) は機能性酸化物エレクトロクロミック材料として高く注目されている。しかしアモルファス WO₃ 薄膜の結晶化温度は比較的低いいため、容易に結晶化してしまう。本申請研究では *in-situ* X 線回折 (XRD) 測定を用いて、加熱しながら結晶化温度付近での長距離秩序性の変化に関して評価し、結晶化のメカニズムを解明する。

(English)

Tungsten oxide (WO₃) has attracted much attention as functional semiconductor thin film materials. For example, amorphous WO₃ films are expected to be used as electrochromic materials. However, amorphous WO₃ is easy to crystallize during the heating, which limits its applications. In order to understand the crystallization mechanism of amorphous WO₃, we investigated the crystallization behavior of amorphous WO₃ thin films using *in-situ* XRD measurements in this study.

2. 背景と目的

酸化物タングステン (WO₃) 薄膜材料は、エレクトロクロミック材料として住宅用ガラスや高級車のルーフガラスなどに広く応用されている。従来のシェードとは異なり、これらのガラスはスイッチ一つで窓の透過光量を段階的に変化できるため、画期的な窓として注目を浴びている。しかしアモルファス WO₃ 薄膜の結晶化温度は比較的低いいため、容易に結晶化してしまう。太陽光の長時間照射や電子機器の放熱などにより、アモルファス薄膜内部に固相反応が進め、薄膜の電気・光特性など物性を変化し、電子デバイスの耐久性など素子特性や耐久性などに大きく影響する。現在まで、アモルファス WO₃ 薄膜の結晶化過程に関してはまだ解明されていない。そこで本応募研究は加熱によるアモルファス WO₃ 薄膜の結晶化メカニズムを解明すると目的とした。

具体的には *in-situ* X 線回折 (XRD) 測定を用いて、加熱過程においてアモルファス構造から結

晶化までの薄膜構造の時間変化を定量的に評価した。さらに将来的には、得られた実験結果に基づき、アモルファス薄膜の結晶化する際のカチオン・アニオンの拡散活性化エネルギーを明らかにする。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、アモルファス WO₃ 薄膜を用いたデバイスの実用化に向けて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)

【試料作成】

WO₃焼結体ターゲットを用いたRFスパッタ法により、無加熱の石英ガラス基板にアモルファスWO₃薄膜を作製した。膜厚はWO₃薄膜で50~500 nmとした。スパッタリングガスとしてArを用いた。ただしアモルファスWO₃薄膜作製時には反応性ガスとしてO₂を使用し、様々なO₂ガス流量比 [O₂/(Ar+O₂) = 0~10%] で成膜した。表1にはWO₃の成膜条件の詳細を示した。

表 1. WO₃ 薄膜の成膜条件

Attained gas pressure	8.0×10 ⁻⁴ Pa
RF power	30~100 W
Ar gas flow rate	10 sccm
Deposition pressure	3.0 Pa
Pre-sputtering time	30 min

【測定】

九州シンクロトロン光研究センターにて高輝度X線を用いた*in-situ* XRD装置により、結晶化温度付近でアモルファスWO₃薄膜の長距離秩序性の変化を系統的に調べた。具体的には試料を大気中で加熱温度(300~400 °C)を保持しながら、*In-situ* XRD測定を連続で行い、アモルファスWO₃薄膜の結晶化過程を“その場”で調べた。その際に利用した測定装置のレイアウトは以下に示す。

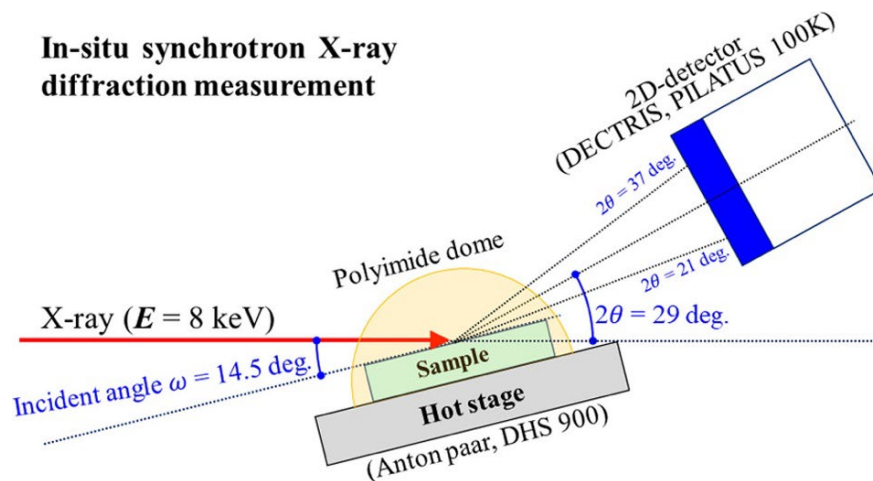


Fig. 1: *in-situ* synchrotron X 線回折測定の配置.

(Junjun Jia, Eisuke Magome, et al., Temporal evolution of microscopic structure and functionality during crystallization of amorphous indium-based oxide films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13** (2021) 31825.)

4. 実験結果と考察

アモルファス WO₃ 薄膜の結晶化について、図 1 に *in-situ* XRD 結果のひとつを示す。O₂ ガス流量比 0 % (Ar ガス 100 %) で作製したアモルファス WO₃ 薄膜を、330 °C で加熱しながらその場測定した。加熱時間とともに構造変化の様子を観察することに成功した。即ち、加熱時間の増加に伴って、アモルファス WO₃ 薄膜が徐々に結晶化していく。加熱時間が長くなると、 $2\theta = 24^\circ$ 付近の回折ピークが顕著に 3 本に割れ、これはアモルファスから Triclinic 構造 WO₃ への変化と考えられる。今後も *in-situ* XRD 測定により結晶化の詳細を解析し、アニオン酸素・カチオンタングステンの拡散エネルギーなどの評価を進める。

5. 今後の課題

今後も、*in-situ* XRD 測定を用いて、アモルファス構造から結晶化への過程における薄膜構造の時間変化を「定量的」に評価する。具体的には XRD ピーク強度の時間変化からアニオン・カチオンの拡散エネルギーを求める予定である [詳細は 2018 年度に貴センターの馬込栄輔研究員との共同研究により実施した「*in-situ* XRD 測定によるアモルファス In_2O_3 の結晶化」に関する学術論文に記載 (参考文献 1)]。さらに *in-situ* XAFS 測定を用いてアモルファス構造から結晶化への過程における、W 元素の周りの酸素配位数を測定する予定である。

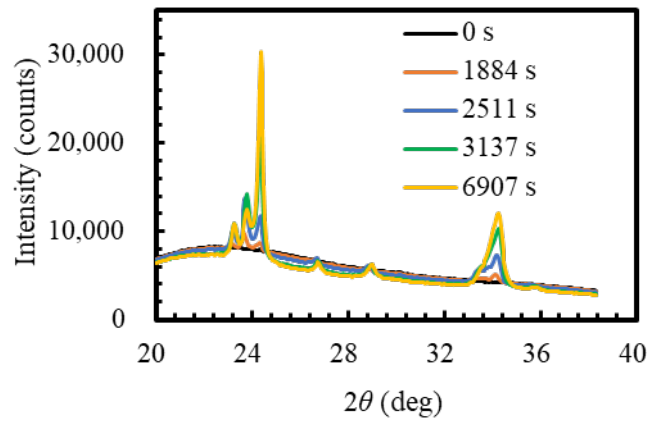


図 2. O_2 ガス流量比 0% (Ar 100%) で作製した WO_3 薄膜の *In-situ* XRD 測定結果 (330 °C で保持しながら連続で測定)

6. 参考文献

- 1) J. Jia, S. Iwasaki, S. Yamamoto, S. Nakamura, E. Magome, T. Okajima, Y. Shigesato, Temporal evolution of microscopic structure and functionality during crystallization of amorphous indium-based oxide films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 31825 (2021).

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)

本申請研究と関係する実験参加者の主要論文リスト等下記に示す。

- 1) J. Jia, S. Iwasaki, S. Yamamoto, S. Nakamura, E. Magome, T. Okajima, Y. Shigesato, Temporal evolution of microscopic structure and functionality during crystallization of amorphous indium-based oxide films, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 31825 (2021).
- 2) J. Jia, A. Suko, Y. Shigesato, T. Okajima, K. Inoue, H. Hosomi, Evolution of defect structures and deep subgap states during annealing of amorphous In-Ga-Zn oxide for thin-film transistors, *Physical Review Applied*, 9, 014018 (2018).
- 3) J. Jia, K. Taniyama, M. Imura, T. Kanai, Y. Shigesato, A Visible-light active TiO_2 photocatalyst by multilayered with WO_3 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 17342 (2017).
- 4) J. Jia, Y. Torigoshi, A. Suko, S. Nakamura, E. Kawashima, F. Utsuno, Y. Shigesato, Effect of nitrogen addition on the structural, electrical, and optical properties of In-Sn-Zn oxide thin films, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 897.
- 5) J. Jia, S. Nakamura, Y. Shigesato, Crystallization behavior during transparent In_2O_3 -ZnO film growth, *Physica Status Solidi A*, 213 (2016) 2291.
- 6) A. Suko, J. Jia, S. Nakamura, E. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, Crystallization behavior of amorphous indium-gallium-zinc oxide films and its effect on thin-film transistor performance, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55 (2016) 035504.
- 7) J. Jia, N. Oka, Y. Shigesato, Direct observation of the band gap shrinkage in amorphous In_2O_3 -ZnO thin films, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 163702.
- 8) J. Jia, C. Ow-Yang, G. I. Akmehe, S. Nakamura, K. Kato, Y. Shigesato, Formation of homologous $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ thin films and its thermoelectric properties, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 34 (2016) 041507.
- 9) J. Jia, Y. Torigoshi, E. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, Amorphous indium-tin-zinc oxide films deposited by magnetron sputtering with various reactive gases: Spatial distribution of thin film transistor performance, *Applied Physics Letters*, 106 (2015) 023502.

10) J. Jia, Y. Torigoshi, Y. Shigesato, In-situ analyses on negative ions in the Indium-Gallium-Zinc oxide sputtering process, *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 013501.

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2025年 3月)