

(様式第 5 号)

実施課題名

大気焼成によるアモルファス Ga or Zn 添加した In_2O_3 薄膜の結晶化に関するその場 XAFS 調査 (2)

English

In-situ XAFS Experimental investigation on crystallization behavior of Ga or Zn doped In_2O_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 Jia¹⁾, Toshihiro Okajima²⁾, Yuzo Shigesato¹⁾

著者・共著者 所属

青山学院大学理工学部¹⁾、九州シンクロトロン光研究センター²⁾

English

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University¹⁾,
Kyushu Synchrotron Light Research Center²⁾

- ※ 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 In_2O_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 In_2O_3 は結晶化し易いため、多くのフレキシブルデバイスでは不純物元素を添加し、アモルファス In_2O_3 構造を維持している。これまでは、アモルファス構造を持つ In_2O_3 系薄膜の結晶化過程を調べ、In-situ XRD 測定を用いて、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た。本研究では、In-situ XAFS 測定を用いて、Ga もしくは Zn を添加したアモルファス In_2O_3 薄膜において結晶化温度付近での局所構造の変化を測定した。

(English)

Recently, amorphous In_2O_3 -based thin films are widely applied in various flexible electronic devices because of their advantages for the low-temperature process and flexibility. Amorphous In_2O_3 -based thin films have high conductivity and visible transmittance. Because of the low crystallization temperature, the impurity doping is often used to improve the crystallization temperature for applications in flexible devices. So far, we have investigated the crystallization behavior of amorphous In_2O_3 -based thin film by in-situ XRD measurements in Kyushu Synchrotron Light Research Center. This study mainly focused on the change of the short-range order during the crystallization of amorphous Ga or Zn doped In_2O_3 thin film.

2. 背景と目的

現在、 In_2O_3 系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 In_2O_3 (ITO)）や薄膜トランジスタの酸化半導体材料として応用されている [1-9]。 In_2O_3 系アモルファス薄膜は汎用性のあるスパッタリング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 In_2O_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。結晶化することで、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、アモルファス In_2O_3 薄膜中に Ga、Sn、Zn など不純物元素を添加し、結晶化温度を上昇させる工夫をしている。本申請研究では、焼成温度の上昇に伴って、不純物元素 Zn を添加した In_2O_3 薄膜がアモルファス構造から多結晶構造に変化する結晶化過程における局所構造の変化を XAFS 解析によって調べ、結晶化過程における不純物の添加効果を明らかにすることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

アモルファス In_2O_3 薄膜は In_2O_3 酸化物ターゲットを用いて DC スパッタ法で作製した。Zn 添加したアモルファス In_2O_3 薄膜は In_2O_3 と ZnO 複合酸化物ターゲット（In : Zn = 1 : 1 at.%）を用いて、DC マグネトロンスパッタ法により作製した。成膜する際に、基板温度は室温で、投入電力は 100W とした。Ar 雰囲気中で合成石英ガラス上に成膜した。薄膜の厚さは 200 nm になるように成膜した。成膜後に大気雰囲気中で焼成を行った。XAFS スペクトルの測定は、In K 端を BL07 で、Zn K 端は BL11 で、転換電子収量法を用いて行った。

4. 実験結果と考察

図 1 は、Zn 添加したアモルファス In_2O_3 薄膜（IZO 薄膜）の In K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数である。As-depo の薄膜に第一近接原子（酸素）のピークしか見えないことから、アモルファス薄膜中に短距離秩序性をもつことが明らかになった。焼成温度の増加に伴って、第一近接原子（酸素）のピークの形がほぼ同じになり、また第一近接原子のピーク位置のシフトがあまりないことから、焼成したとしても In と O 間の結合距離がほぼ変化しないことが分かった。

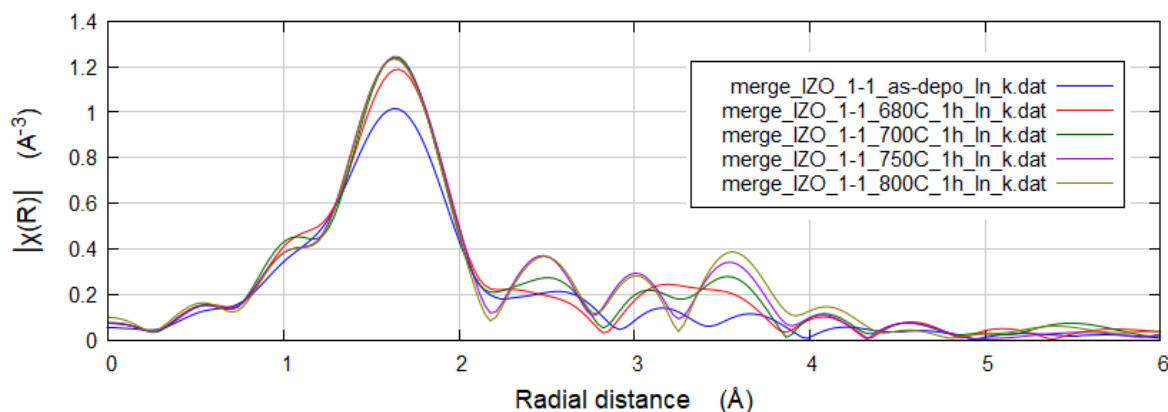


Fig. 1. Zn 添加したアモルファス In_2O_3 の In K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。
(青：As-depo IZO サンプル、赤：大気中 680°C で 1 時間焼成、緑：大気中 700°C で 1 時間焼成、紫：大気中 750°C で 1 時間焼成、黄緑：大気中 800°C で 1 時間焼成)

図 2 は、Zn 添加したアモルファス In_2O_3 薄膜（IZO 薄膜）の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数である。As-depo の薄膜に第一近接原子（酸素）のピークしか見えないことから、アモルファス薄膜中に短距離秩序性をもつことが明らかになった。また、焼成温度の増加に伴って、第二近接原子のピーク（約 3Å の処）の強度も顕著に増加した。焼成によって、IZO 薄膜の中距離秩序性が向上したと考えられる。

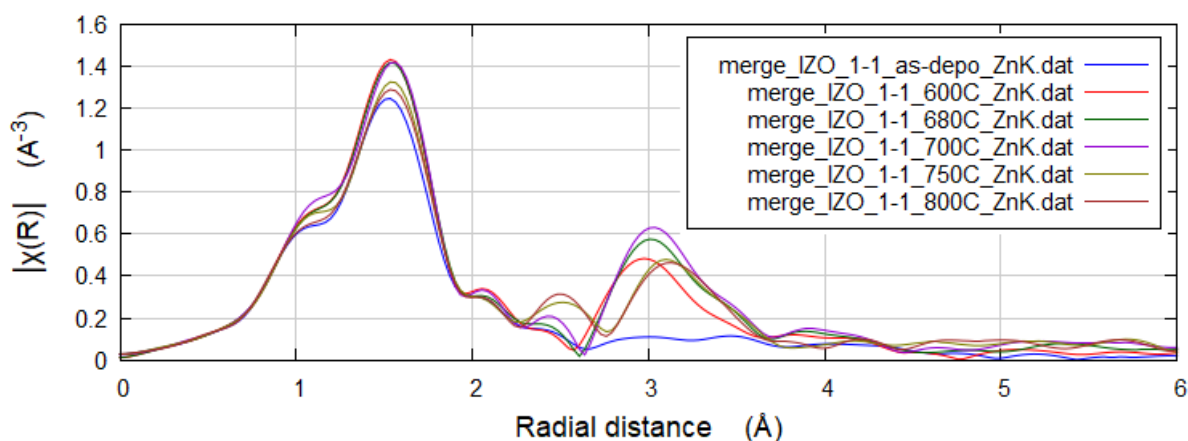


Fig. 2. Zn 添加したアモルファス In_2O_3 の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。(青：As-depo IZO サンプル、赤：大気中 600°C で 1 時間焼成、緑：大気中 680°C で 1 時間焼成、紫：大気中 700°C で 1 時間焼成、黄緑：大気中 750°C で 1 時間焼成、深紅：大気中 800°C で 1 時間焼成)

5. 今後の課題

アモルファス構造を持つ Zn を添加した In_2O_3 薄膜の結晶化に関して、XAFS スペクトルの測定を用いて、カチオン周りの酸素配位数及び酸素との結合距離を調べた。In K-edge EXAFS スペクトルと Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数により、焼成温度の増加に伴って、In と Zn の第一近接原子（酸素）のピークの形がほぼ同じになったが、ピーク位置のシフトから Zn-O の結合距離が微妙に変化したことがみられた。また、大気中の焼成において、Zn の第二近接ピークが顕著に変化し、中距離秩序性が向上したと考えられる。今後これらの実験データを定量的に解析し、アモルファス In_2O_3 系薄膜の結晶化過程における不純物添加効果を理論的に明らかにする。

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 In_2O_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 In_2O_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, Cleva Ow-Yang, Guliz Inan Akmeleme, 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 In_2O_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) 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.
- 13) Evolution of defect structures and deep subgap states during annealing of amorphous In-Ga-Zn Oxide for thin-film transistors, Junjun Jia, Ayaka Suko, Yuzo Shigesato, Toshihiro Okajima, Keiko Inoue, and Hiroyuki Hosomi, Phys. Rev. Applied 9 (2018) 014018.

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(2018年度実施課題は2020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: 2020年03月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 2020年03月) |