放射光を用いたアモルファスIn2O3系薄膜の結晶化に関する評価

賈軍軍¹, 岡島敏浩², 重里有三¹ ¹青山学院大学, ²九州シンクロトロン光研究センター

1. はじめに

現在、In2O3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 In₂O₃ (ITO)) や薄膜トランジスタ(TFT)中の酸化物半導体材料 として応用されている^[1-12]。In2O3 系のアモルファ 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 In2O3 薄膜の結晶化温度は低いため、容易に結晶化し、電 気特性などの物性が変化し、デバイスの耐久性など 素子特性に大きな影響を与える。それを防ぐために は、アモルファス In2O3薄膜に Sn、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 In2O3 薄膜の結晶化温 度は160℃程度であるが、10%のSnを添加すると 結晶化温度は180℃程度になり、10%のZnを添加 すると 500℃程度まで上昇する⁶⁶。しかし、不純物 の添加に伴う結晶化温度上昇の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、本研究 の目的は不純物元素(Sn, Ga, Zn)の添加によって、 アモルファス In2O3 薄膜の結晶化メカニズムを調 べることである。

薄膜の結晶化過程において、従来の測定は、作製 したアモルファス薄膜を様々な温度で焼成し、XRD のピーク強度から結晶子サイズを計算し、結晶化に 必要な活性化エネルギー及び結晶化速度を計算する 場合が多かった。しかし、降温過程における薄膜の 構造変化やサンプル測定場所の不均一性などにより 精密な評価は困難である。本研究は、九州シンクロ トロン光センターと連携し、アモルファス ITO 薄膜 を加熱しながら、高強度のX線の利用が可能な放射 光を用いた *In-situ* XRD 測定を行い、結晶化温度付 近で長距離秩序性の変化を系統的に調べる。また、 XAFS を用いて結晶化する際に局所構造の変化を把握し、固相反応においてアニオン元素とカチオン元素の拡散現象を明らかにする。

放射光を用いた In-situ XRD 測定及び XFAS 測定 によって、結晶化において長距離秩序性の変化及び 短距離秩序性を正確に評価し、アモルファス構造か らの結晶化における固相反応の過程を解明するとい う新しい評価手法の構築を目指す。

2. 実験内容

In₂O₃ 系アモルファス薄膜(In₂O₃, Sn doped In₂O₃, Ga doped In₂O₃) は DC マグネトロンスパッ タリングを用いて、石英ガラスもしくは AN ガラス 基板上に作製した。すべての薄膜の膜厚は約 200 nm である。*In-situ* XRD の測定は九州シンクロト ロン光研究センターの BL15 を用いて行い、X 線の エネルギーは 8 keV にした。サンプルを測定台に載 せた後に、毎分 30℃の昇温速度で所定の測定温度に 昇温し、その温度に達した後に、5 分の経過時間ご とに XRD 回折パータンを測定した。その際、図 1 に示したような 2 次元検出器を用いて、20 角度範囲 は 20°~38°間に設定し、In₂O₃の(211)面、(222)面、 (400)面の XRD 回折ピークの変化をその場で測定し た。



図 1 In₂O₃ 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. 結果及び考察

In₂O₃ 薄膜の結晶化に関しては、従来の経験では 160℃付近ですぐに結晶化するが、BL15 を利用し、 焼成温度が 160℃になってから 30 分経過した時点 で結晶化することが明らかになった。図 2 には、 160℃において、その場 XRD 測定によって測定した (222)面の回折ピークの時間変化を示した。焼成時間 の増加と共に、ピーク強度が強くなり、半値幅も狭 くなった。これは薄膜中の In₂O₃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 2 大気中 160°Cの焼成において、焼成経過時 間によりアモルファス In₂0₃薄膜の XRD 回折パー タン

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。ここで、縦軸は In₂O₃ (222)面の最大積算強度で規格化した強度であり、結晶化度と対応する。速度論的解析手法を用いて、結晶化度は以下の Avrami 式に表すことができる。

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

ここで、fc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は結晶化指数である。

以上の Avrami 式を用いて、結晶化度と焼成時間 の関係曲線をフィッティングした。指数 d が 1 以下 になり、薄膜内部から結晶化することが明らかに なった。また、165℃、170℃、175℃でのその場 XRD 結果と比べると、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。



図 3 大気中 160°Cの焼成におけるアモルファス In₂0₃薄膜の結晶化過程:焼成経過時間 vs In₂0₃ (222) 面の最大積算強度で規格化した強度



図 4 電子顕微鏡を用いて得られた大気中 150℃で 30 分焼成後の In₂0₃薄膜の断面像

図 4 に示したように、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た。Avrami 式 から判明した結晶化の挙動は透過電子顕微鏡の観察 結果とほぼ同じである。即ち、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。この結果に よって、In-situ XRD 測定はアモルファス構造から 結晶化する過程を定量的に評価でき、薄膜の結晶化 において新しい評価手法を提案した。

さらに、Avrami 式で得られた結晶化速度定数 k から、以下の Arrhenius 式を用いて、結晶化すると きの活性化エネルギーを算出した。

$k = A \times exp(-E_a/RT)$

ここで、kは結晶化速度定数、Aは頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、Rは気体定数、Tは絶対温度である。表1にSnもしくはGa添加したIn₂O₃系アモルファス薄膜の結晶化に要する活性化エネルギーの値を示している。

表 1 各アモルファス試料における結晶化するための 活性化エネルギー

試料	E _a (eV)
In ₂ O ₃	2.22
Ga doped In ₂ O ₃	2.66
(In:Ga = 9:1 at.%)	
Ga doped In ₂ O ₃	3.77
(In:Ga = 2:1 at.%)	
Sn doped In ₂ O ₃	2.29
(In:Sn = 95:5 at.%)	
Sn doped In ₂ O ₃	2.68
(In:Sn = 9:1 at.%)	

不純物元素を添加することで、結晶化するための活 性化エネルギーが大きくなることが明らかになった。 さらに、不純物元素の添加濃度が増えるほど、活性 化エネルギーが大きくなる。

4. まとめ

本研究では、In₂O₃系アモルファス薄膜を加熱し ながら、高強度のX線の利用が可能な放射光を用い た In-situ XRD 測定を行い、結晶化温度付近で長距 離秩序性の変化を系統的に調べた。Avrami 式によ り In-situ XRD の測定結果を系統的に解明し、結晶 化度と焼成時間の関係を明らかにし、アモルファス 薄膜を結晶化する際の動的な様子を把握した。さら に、透過電子顕微鏡を用いて、薄膜の結晶化の様子 を確認した。以上のことより、放射光を用いた In-situ XRD 測定により、薄膜結晶化過程に関した 新たな評価手法を構築した。

この手法を用いて、不純物添加したアモルファス In₂O₃薄膜の結晶化を調べた。その結果、Sn や Ga の添加によって、結晶化のための活性化エネルギー が大きくなり、結晶化しにくくなった。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、 In₂O₃-based アモルファス薄膜の結晶化において不 可欠な知見であり、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。

参考文献

 Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Ayaka Suko, Shin-ichi Nakamura, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, Yuzo Shigesato, Applied Surface Science 396, 897 (2017).

[2] Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Yuzo Shigesato, Physica Status Solidi A 213, 2291 (2016).

[3] A. Suko, J. Jia, S. Nakamura, E. Kawashima,F. Utsuno, K. Yano, Y. Shigesato, JapaneseJournal of Applied Physics 55, 35504 (2016).

[4] Junjun Jia, Nobuto Oka, Yuzo Shigesato, Journal of Applied Physics **113**, 163702 (2013).

[5] Junjun Jia, Cleva Ow-Yang, Guliz Inan Akmehme, Shin-ichi Nakamura, Kunihisa Kato, Yuzo Shigesato, Journal of Vacuum Science & Technology A 34, 041507 (2016).

[6] Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, Koki Yanao, Yuzo Shigesato, Applied Physics Letters **106**, 023502 (2015).

[7] Junjun Jia, Yoshifumi Torigoshi, Yuzo Shigesato, Applied Physics Letters 103, 013501 (2013).

[8] T. Yoshikawa, T. Yagi, N. Oka, J. Jia, Y. Yamashita, K. Hattori, Y. Seino, N. Taketoshi, T. Baba, Y. Shigesato, Applied Physics Express 6, 021101 (2013).

[9] N. Tsukamoto, S. Sensui, J. Jia, N. Oka, Y. Shigesato, Thin Solid Films 559, 49 (2013).

[10] Junjun Jia, Nobuto Oka, MinehideKusayanagi, Satoshi Nakatomi, Yuzo Shigesato,Applied Physics Express 7, 105802 (2014).

[11] Junjun Jia, Haruka Yamamoto, Toshihiro Okajima, Yuzo Shigesato, Nanoscale Research Letters, **11**, 324 (2016).

[12] Haruka Kotake, Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Toshihiro Okajima, and Yuzo Shigesato, Journal of Vacuum Science & Technology A, **33**, 041505 (2015).