

(様式第 5 号)

アモルファス WO_3 薄膜・ Ga_2O_3 薄膜の結晶化に関する その場 XRD 調査(II)

In-situ XRD Experimental investigation on crystallization of
amorphous WO_3 and Ga_2O_3 films (II)

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

近畿大学¹⁾、早稲田大学²⁾
Kindai University, Waseda 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 (WO_3) や酸化ガリウム (Ga_2O_3) は機能性半導体薄膜材料として高く注目されている。例えばアモルファス WO_3 薄膜はエレクトロクロミック材料として、アモルファス Ga_2O_3 は次世代トランジスタとして、高結晶性 Ga_2O_3 はパワー半導体として期待される。本申請研究では *in-situ* X 線回折 (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。

(English)

Tungsten oxide (WO_3) and gallium oxide (Ga_2O_3) have attracted much attention as functional semiconductor thin film materials. For example, amorphous WO_3 films are expected to be used as electrochromic materials, amorphous Ga_2O_3 as next-generation transistors, and highly crystalline Ga_2O_3 as power semiconductors. We have investigated the crystallization behavior of amorphous WO_3 and Ga_2O_3 thin films using *in-situ* XRD measurements.

2. 背景と目的

酸化物タングステン (WO_3) 薄膜材料や酸化ガリウム (Ga_2O_3) は機能性半導体薄膜材料として高く注目され、例えばアモルファス WO_3 薄膜はエレクトロクロミック材料（住宅用ガラスや高級車のルーフガラスなどに広く応用）として、アモルファス Ga_2O_3 は次世代トランジスタとして、高結晶性 Ga_2O_3 はパワー半導体（電気自動車などで高い需要）として期待される。ただし使用する環境により太陽光の長時間照射や電子機器の放熱などの熱的影響は不可避であり、その状況によってはアモルファス薄膜内部で固相反応が進行し、薄膜の電気・光学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。しかしアモルファス WO_3 薄膜やアモルファス Ga_2O_3 薄膜の結晶化過程は解明されていない。そこで本応募研究は加

熱によるアモルファス薄膜 ($\text{WO}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$) の結晶化メカニズムを解明すると目的とする。

具体的には *in-situ* X線回折 (XRD) 測定を用いて、加熱しながら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する。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、アモルファス薄膜 ($\text{WO}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$) 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】

WO_3 焼結体ターゲットもしくは Ga_2O_3 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上にアモルファス WO_3 薄膜もしくはアモルファス Ga_2O_3 薄膜を作製した。膜厚は WO_3 薄膜で50~500 nm、 Ga_2O_3 薄膜で500~2000 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 WO_3 薄膜作製時には反応性ガスとして O_2 を使用し、様々な O_2 ガス流量比 [$\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2) = 0 \sim 10\%$] で成膜した。表1には Ga_2O_3 の成膜条件の詳細を示した。

表 1. Ga_2O_3 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、結晶化温度付近で長距離秩序性の挙動を系統的に調べた。具体的には試料を大気中で加熱しながら、*In-situ* XRD測定を連続で行い、結晶化過程を”その場”で調べた。ただし WO_3 薄膜の測定では一定温度 (300~400 °C) で保持しながら、一方で Ga_2O_3 薄膜の測定では750 °Cまで徐々に昇温しながら、XRD測定を行った。

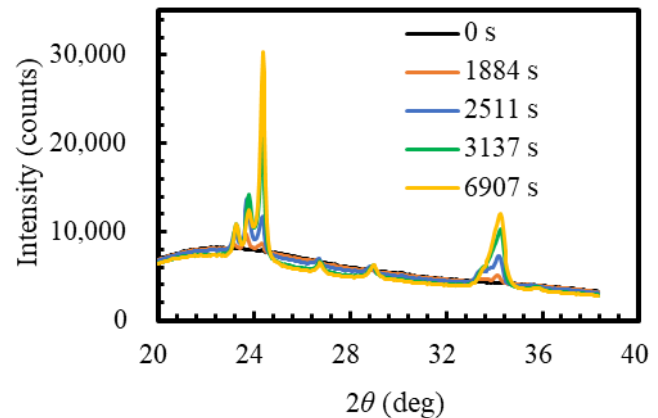


図 1. O_2 ガス流量比 0% (Ar 100%) で作製した WO_3 薄膜の *In-situ* XRD 測定結果 (330 °C で保持しながら連続で測定)

4. 実験結果と考察

WO_3 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。 O_2 ガス流量比 0% (Ar ガス 100%) で作製したアモルファス WO_3 薄膜を、330 °C で加熱しながらその場測定した。

次に Ga_2O_3 薄膜の結晶化について、図 2 に *in-situ* XRD 結果のひとつを示す。膜厚 2000 nm のアモルファス Ga_2O_3 薄膜を徐々に 750 °C まで昇温しながら、その場測定をした。

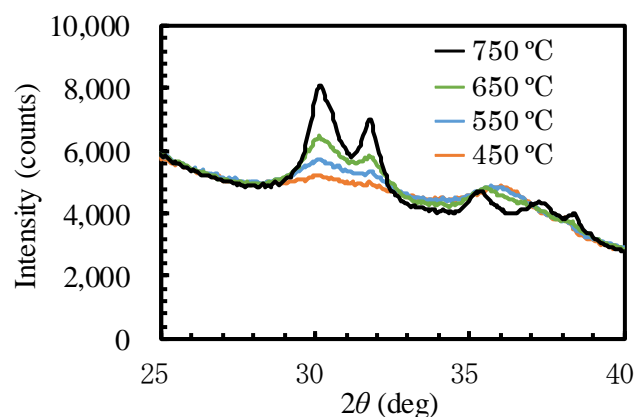


図 2. Ga_2O_3 薄膜の *In-situ* XRD 測定結果 (750 °C まで昇温しながら連続で測定)

いずれも加熱時間とともに構造変化する様子を観察することに成功した。例えば、 Ga_2O_3 薄膜 (図 2) では最初に γ 相に起因するブロードな回折ピークが観察された。その後、加熱温度が上がるにつれて、徐々に β 相の回折ピーク強度が大きくなることが観察された。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・カチオ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 元素や Ga 元素の周りの酸素配位数を測定する予定である。

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を下記に示す。

- 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. Akmehme, 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）