

(様式第5号)

XAFSによるアモルファス構造を持つIZOとIGZO薄膜の結晶化 挙動に関する実験調査

Experimental investigation of crystallization behavior of amorphous IZO & IGZO
films by XAFS

賈軍軍¹⁾・須古彩香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

Junjun Jia¹⁾, Ayaka Suko¹⁾, Toshihiro Okashima²⁾, Yuzo Shigesato¹⁾

1) Aoyama Gakuin University 2) Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※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結果公報で公表)が必要です(トライアルユースを除く)。
- ※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、アモルファス構造を持つIGZOやIZO薄膜トランジスタ(TFT)が広く採用されている。IGZOやIZO薄膜トランジスタを作製する時に、薄膜作製条件や焼成条件の変化に伴って、薄膜がアモルファス構造から多結晶構造まで変化する。これらの変化によって、電気特性も変化し、TFTデバイスの耐久性など素子特性に大きく影響する。本研究では、焼成温度の上昇に伴って、IGZO又はIZO薄膜がアモルファス構造から多結晶構造に変化するという結晶化過程のメカニズムを調べるために、XAFSスペクトルの測定から焼成温度とIn, Zn, Ga周りに配位する酸素との結合距離を調べた。XAFSスペクトルから得られた動径分布関数の結果、アモルファス構造を持つIZO薄膜は焼成によってZn-Oの結合距離および結晶化の変化が見られなかった。一方、アモルファス構造を持つIGZO薄膜は焼成によって、第一近接原子(酸素)のピークの位置のシフトから、In-OとZn-Oの結合距離は増加し、Ga-Oの結合距離はほぼ変化しなかったことが明らかになった。今後これらの実験データを定量的に解析し、結合距離の変化によるIGZO薄膜の結晶化過程への影響を理論的に解明する。

(English)

Recently, amorphous indium-gallium-zinc oxide (a-IGZO) and In₂O₃-ZnO (a-IZO) films have been widely used in the high-quality thin-film transistors for flat-panel displays. Depending on fabrication methods and annealing conditions, the structure of these films changes from the amorphous to polycrystalline state, which affects the film electrical properties and thus TFT performances. In this study, we investigated the effect of annealing temperature on crystallization behavior of amorphous IGZO and IZO films by using XAFS measurement. Increasing the annealing temperature to 800 °C does not obviously change Zn-O bond distance for IZO films. Whereas, In-O and Zn-O bond distance increases, and Ga-O almost keeps constant as the annealing temperature increases for IGZO films. Based on these experimental observations, we will quantitatively examine the effect of the bond distance change on the crystallization behavior of amorphous IGZO and IZO films.

2. 背景と目的

現在、スマートフォンなどの液晶パネルでアモルファス構造を持つ IGZO や IZO 薄膜トランジスタ (TFT) が採用されている (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、IZO は酸化インジウムと酸化亜鉛の複合酸化物である) [1-3]。近年シャープが微結晶を用いた高移動度の IGZO 薄膜 TFTs を用いた液晶パネルを商品化した [4]。IGZO や IZO 薄膜トランジスタを作製する時に、薄膜作製条件や焼成条件の変化に伴って、薄膜がアモルファス構造から多結晶構造まで変化する。これらの変化によって、電気特性も変化し、TFT デバイスの耐久性など素子特性に大きく影響する [4-5]。当研究室は 2014 年秋季応用物理学会で、透過型電子顕微鏡の観察により、成膜温度と焼成温度の上昇に伴って、アモルファス構造を持つ IGZO 又は IZO 薄膜が微結晶を持つ薄膜もしくは多結晶薄膜になることを報告した。高分解能 TEM の観察によって結晶化過程を詳細に調べたところ、焼成温度が高くなるにつれて、アモルファス構造を持つ IGZO 又は IZO 薄膜中に微結晶が形成され、さらには多結晶へと結晶化していくことが明らかになった。しかし、XRD や TEM によって、焼成温度や成膜温度と結晶性の定性的な相関を確認したが、それだけでは十分ではないと考えられる。

本研究では、焼成温度の上昇に伴って、IGZO 又は IZO 薄膜がアモルファス構造から多結晶構造に変化するという結晶化過程のメカニズムを調べるために、XAFS スペクトルの測定から焼成温度と In, Zn, Ga 周りに配位する酸素との結合距離を調べることを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

DCマグネトロンスパッタ法により、IZO (In:Zn=1:1 at.%) 並びにIGZO酸化物ターゲット (In:Ga:Zn=1:1:1 at.%) を用いて、Ar雰囲気合成石英ガラス上に無加熱で成膜した。IZOとIGZO薄膜の厚さは50 nmになるように成膜した。成膜後に大気雰囲気中600と800°Cで1時間の焼成を行った。XAFSスペクトルの測定は、In K端をBL07で、Zn K端とGa 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

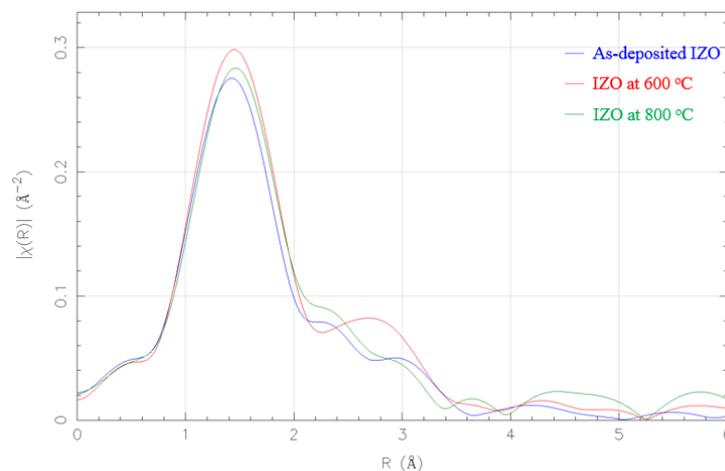


Fig. 1. IZO 薄膜の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。(青 : as-depo、赤 : 600°C で焼成、緑 : 800°C で焼成)

Fig.1 に、as-depo IZO 薄膜、600°C と 800°C で焼成した IZO 薄膜の Zn 原子周りの動径分布関数を示す。第一近接原子 (酸素) のピークの形がほぼ同じである。また、第一近接原子 (酸素) のピーク位置のシフトから、焼成することによって、Zn と O 間の結合距離の変化が見られなかった。

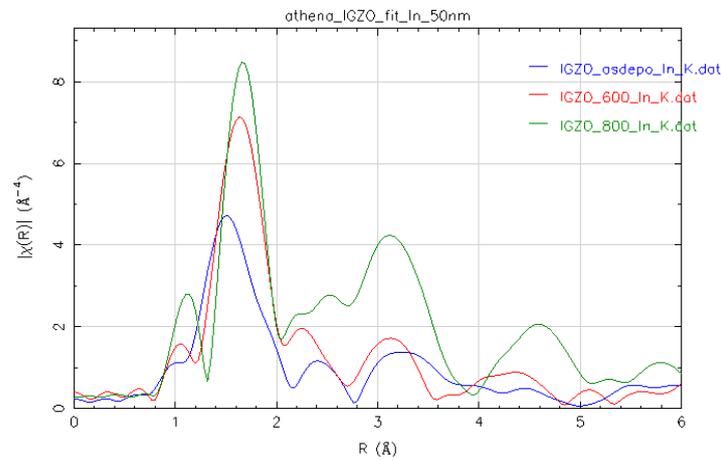


Fig. 2. IGZO 薄膜の In K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。(青 : as-depo、赤 : 600°C で焼成、緑 : 800°C で焼成)

Fig.2 に、as-depo IGZO 薄膜、600°C と 800°C で焼成した IGZO 薄膜の In 原子周りの動径分布関数を示す。焼成することによって、第一近接原子（酸素）のピークが鋭くなった。これは薄膜がアモルファス構造から結晶化が進んだことによるものと考えられる。また、第一近接原子（酸素）のピーク位置のシフトから、焼成することによって、In と O 間の結合距離が増加する傾向が見られた。

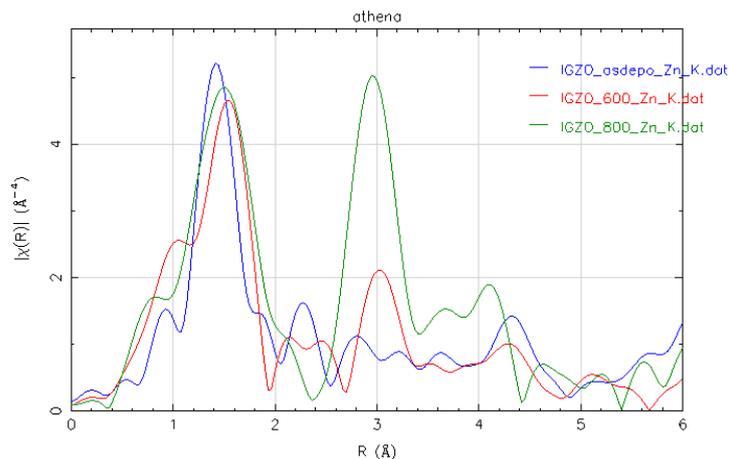


Fig. 3. IGZO 薄膜の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた Zn 原子周りの動径分布関数。(青 : as-depo、赤 : 600°C で焼成、緑 : 800°C で焼成)

Fig.3 に、as-depo IGZO 薄膜、600°C と 800°C で焼成した IGZO 薄膜の Zn 原子周りの動径分布関数を示す。焼成することによって、第一近接原子（酸素）のピークが鋭くなった。これは薄膜がアモルファス構造から結晶化することによる影響と考えられる。また、In と O 間の結合距離の増加と同様に、第一近接原子（酸素）のピーク位置のシフトから、焼成することによって Zn と O 間の結合距離が増加することが分かった。

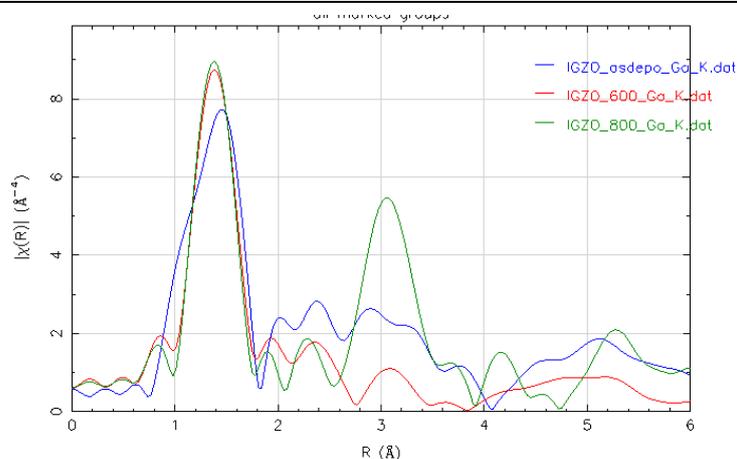


Fig. 4. IGZO 薄膜の Ga K-edge EXAFS スペクトルから得られた Ga 原子周りの動径分布関数。(青 : as-depo、赤 : 600°Cで焼成、緑 : 800°Cで焼成)

Fig.4 に、as-depo IGZO 薄膜、600°Cと 800°Cで焼成した IGZO 薄膜中の Ga 原子周りの動径分布関数を示す。Ga 原子の第一近接原子（酸素）のピークも焼成によって鋭くなった。アモルファス構造から結晶化したためであると考えられる。また、第一近接原子（酸素）のピーク位置のシフトから、焼成することによって、Ga と O 間の結合距離がほぼ変わらなかった。

5. 今後の課題

アモルファス構造を持つ IZO 薄膜と IGZO 薄膜の結晶化に関する EXAFS の測定は非常に有用な実験データが得られた。IZO 薄膜の Zn K 端の XAFS スペクトルから得られた動径分布関数の結果、アモルファス構造を持つ IZO 薄膜は焼成によって、Zn-O の結合距離および結晶化の変化が見られなかった。一方、アモルファス構造を持つ IGZO 薄膜は、第一近接原子（酸素）のピークの形から、焼成温度の上昇に伴って、IGZO 薄膜がアモルファス構造から結晶化することが分かった。これは当研究室に透過型電子顕微鏡による観察結果と対応している。また、第一近接原子（酸素）のピークの位置のシフトから、In-O と Zn-O の結合距離は増加し、Ga-O の結合距離はほぼ変わらなかったことがわかった。今後これらの実験データを定量的に解析し、結合距離の変化と IGZO 薄膜の結晶化過程との関係性を理論的に解明する。

6. 参考文献

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [2] Junjun Jia, et. al, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 18a-A12-8, (2014).
- [3] A. Suko, J. Jia, Y. Shigesato et. al, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 18a-A12-9, (2014).
- [4] 松尾拓哉, シャープ技報, 104 (2012) 13.
- [5] D. M. Lynch, B. Z. Barnaby, D. A. Levin, D. A. Muller, D. G. Ast, R. G. Greene, and M. O. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 105, 262103 (2014).

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)

- 1 Crystallization behavior of amorphous indium-gallium-zinc-oxide films and its effects on thin-film transistor performance, Ayaka Suko, Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Emi Kawashima, Futoshi Utsuno, Koki Yano, Yuzo Shigesato, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 035504 (2016).
- 2 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.
- 3 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.

- 4 Direct observation of the band gap shrinkage in amorphous In₂O₃-ZnO thin films, Junjun Jia, Nobuto Oka, Yuzo Shigesato, Journal of Applied Physics, 113 (2013) 163702.

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)

アモルファス構造、ホモロガス構造、IGZO 薄膜

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(2016年度実施課題は2018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： 2017年 5月)