



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1711117F

BL番号：BL07, BL11

(様式第5号)

## 実施課題名

大気焼成によるアモルファス Ga 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化に関するその場 XAFS 調査

English

In-situ XAFS Experimental investigation on crystallization behavior of Ga doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films during annealing in air

著者・共著者 氏名

賈軍軍、岡島敏浩、重里有三

English

Junjun Jia<sup>1)</sup>, Toshihiro Okajima<sup>2)</sup>, Yuzo Shigesato<sup>1)</sup>

著者・共著者 所属

青山学院大学理工学部<sup>1)</sup>、九州シンクロトロン光研究センター<sup>2)</sup>

English

Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University<sup>1)</sup>,  
Kyushu Synchrotron Light Research Center<sup>2)</sup>

- ※ 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  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基板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  $\text{In}_2\text{O}_3$  は結晶化温度が低いため、多くのフレキシブルデバイスでは様々な不純物元素を添加し、アモルファス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  $\text{In}_2\text{O}_3$  系薄膜の結晶化過程を調べ、In-situ XRD 測定を用いて、結晶化温度付近における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 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜において結晶化温度付近における局所構造の変化を測定した。

(English)

Recently, amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based thin films are widely applied in various flexible electronic devices because of their suitability for the low-temperature process and flexibility. Amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based thin films have high conductivity and visible transmittance. Because of 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  $\text{In}_2\text{O}_3$ -based thin film by in-situ XRD measurements. This study mainly focused on the change of the short-range order during the crystallization of amorphous Ga or Zn doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film.

## 2. 背景と目的

現在、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)) や薄膜トランジスタの酸化物半導体材料として応用されている [1-9]。 $\text{In}_2\text{O}_3$ -based 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  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化温度は低いため、容易に結晶化してしまう。結晶化によって、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。それを防ぐためには、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜に Ga または 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が必要である。本研究では、焼成温度の上昇に伴って、Ga または Zn などの不純物元素を添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  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  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜は  $\text{In}_2\text{O}_3$  酸化物ターゲットを用いて DC スパッタ法で作製した。Ga または Zn 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜は  $\text{In}_2\text{O}_3$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  複合酸化物ターゲット (In : Ga = 9 : 1 at.%) または  $\text{In}_2\text{O}_3$  と ZnO 複合酸化物ターゲット (In : Zn = 9 : 1 at.% と In : Zn = 2 : 5 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、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 は、Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜 (IGO 薄膜) の Ga K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数である。大気中の後焼成の有無に関わらず、第一近接原子 (酸素) のピークの形がほぼ同じであるが、第一近接原子 (酸素) のピーク位置のシフトから、後焼成することによって、Ga と O 間の結合距離の変化が見られた。また、後焼成時間の増加に伴い、第二近接原子のピークが大きくなり、結晶化が進んだと考えられる。

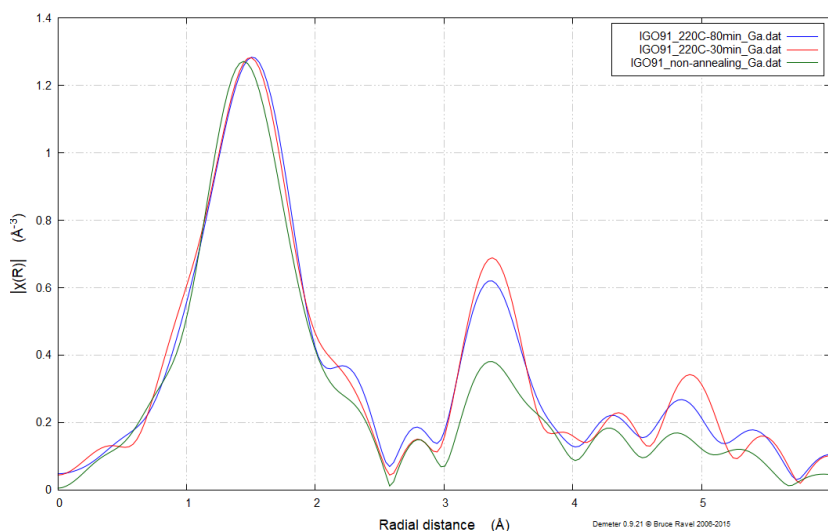


Fig. 1. Ga 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  の Ga K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。(緑 : As-depo、青 : 220°C で 30 分焼成、赤 : 220°C で 80 分焼成)

Fig. 2 は、Zn 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  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、Zn の濃度に関わらず、第一近接原子 (酸素) のピークの形がほぼ同じである。第一近接原子 (酸素) のピーク位置のシフト

から、アモルファス薄膜の組成の違いによって Zn と O 間の結合距離の変化が見られた。

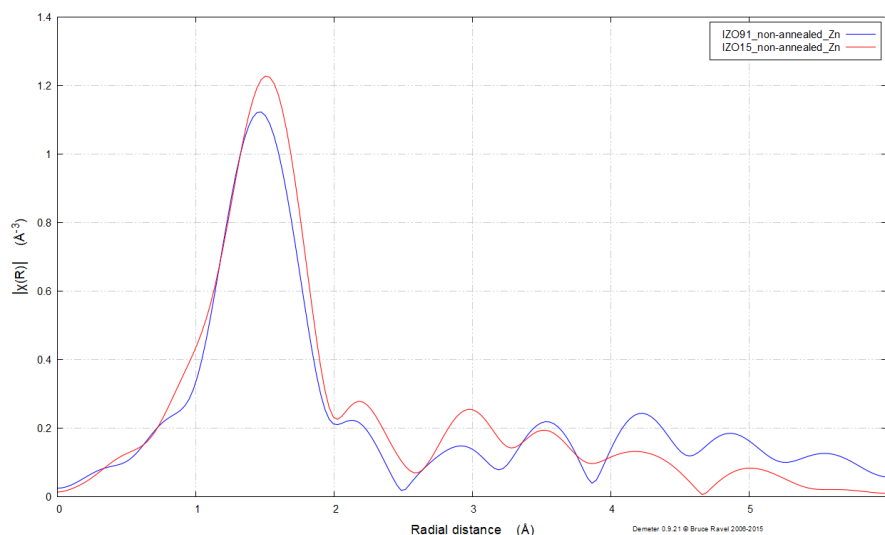


Fig. 2. Zn 添加したアモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$  の Zn K-edge EXAFS スペクトルから得られた動径分布関数。  
(青 : as-depo IZO films (In : Zn = 9 : 1 at.%), 赤 : as-depo IZO films (In : Zn = 2 : 5 at.%))

## 5. 今後の課題

本研究では、アモルファス構造を持つ Ga または Zn 添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜の結晶化に関して、XAFS スペクトルの測定を用いて、Ga、Zn 周りに配位する酸素との結合距離を調べた。アモルファス構造を持つ IGO 薄膜は、第二近接原子のピークの形から、焼成温度の上昇に伴って、IGO 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。アモルファス構造を持つ IZO 薄膜には、Zn の組成によって Zn-O の結合距離の変化が見られた。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  $\text{In}_2\text{O}_3$  系薄膜の結晶化過程への影響を理論的に解明する。

## 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 Yuza Shigesato, Applied Surface Science 396 (2017) 897.
- 2) Crystallization behavior during transparent  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO film growth", Junjun Jia, Shin-ichi Nakamura, Yuza 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  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO thin films, Junjun Jia, Nobuto Oka, Yuza 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, Cleve Ow-Yang, Guliz Inan Akmehe, Shin-ichi Nakamura, Kunihisa Kato, and Yuza 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, Yuza 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, Yuza 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 Yuza Shigesato, Applied

Surface Science 396 (2017) 897.

- 10) Crystallization behavior during transparent  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  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 XAFS 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(2017年度実施課題は2019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：2019年12月)