

令和元年6月4日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04966

研究課題名(和文) ガラス基板上に配向を有するIGZO薄膜の形成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Experimental investigation on crystallization of In₂O₃ based amorphous transparent conductive oxide films

研究代表者

重里 有三 (Shigesato, Yuzo)

青山学院大学・理工学部・教授

研究者番号：90270909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスIGZO、IGO、In₂O₃薄膜の結晶化機構をIn-situ XRDと高分解能TEMによって解明した。10%程度のSnやGaの添加ではIn₂O₃本来の結晶構造であるピクソバイトに結晶化するが、Zn添加やZn、Gaの共添加の場合はアモルファス構造から層状構造であるホモロガスIZO、IGZO構造になった。TEMによる詳細な構造解析と放射光を利用したin-situ XRDの測定により、アモルファス In₂O₃薄膜の結晶化過程とその配向、並びに不純物Sn、Ga、Znの添加の影響を調べ、結晶化の活性化エネルギーの変化を定量的に解析しAvramiの式を用いて解釈した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これらの研究成果は国内外の学会で発表され、2018年12月に開催された第28回日本MRS年次大会では「奨励賞(Award for Encouragement of Research)」を受賞するなどの高い評価を得た。これは現世代のLCDやOLEDディスプレイを駆動するTFTの高性能化、更には次世代の技術開発に大きく貢献するという評価をいただいた。更に、光エレクトロニクス等の多岐にわたって応用展開が期待されているアモルファス-多結晶構造を持つ酸化物半導体薄膜における高次構造制御のための原理を大幅に解明したものであり、酸化インジウム系材料をはじめその他の材料系に関しても応用が可能である。

研究成果の概要(英文)：The amorphous structure and the generation of nano- to micro-sized crystallites with preferred crystallographic orientations have been discussed to improve the stability and performance of In-based amorphous oxide semiconductors. The in-situ X-ray diffraction measurements were performed at Kyushu Synchrotron Light Research Center for the rapid and precise estimation of the crystallization fraction. Crystal growth behaviors were also analyzed by TEM. The in-situ observation for the XRD of In₂O₃, IGO, IGZO films during annealing in air were carried out, where the annealing temperatures for the films were 150, 670 and 300-900 degree C, respectively. The amorphous films started to crystallize after the each annealing. The activation energies of the crystallization were estimated from the change of the integrated intensity of the In₂O₃ (222) peak with the increase in the annealing time. The crystallization kinetics of the films were successfully examined based on the Avrami analysis.

研究分野：物理気相成長法による機能性薄膜の作製

キーワード：in-situ XRD 結晶化 不純物添加 界面 薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 本研究に関連する国内・国外の研究動向

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 薄膜トランジスタ (TFT) が採用されている (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ある)。2004 年に細野らはアモルファス IGZO 薄膜 TFT が、アモルファスシリコンに比べて電子移動度が非常に高いことを報告した[1]。一方、2012 年、シャープ(株)と半導体エネルギー研究所は「CAAC(C-Axis Aligned Crystal) IGZO」薄膜を共同開発し、その後スマートフォンやモバイル機器向け液晶ディスプレイに応用した[2]。2014 年に、Lynch らは成膜時の基板温度を最適化し、CAAC IGZO 薄膜の作製に成功した[3]。申請者らは、単結晶基板を用いたエピタキシャル技術を使わないで、汎用性のある石英ガラス基板上に強く配向したホモロガス構造の IGZO や IZO 薄膜の作製に成功し、単結晶に類似した IZO 薄膜で優れた熱電特性も確認した[4,5]。しかし、微視的な視点での局所構造変化に伴う結晶成長機構に関しては解明されていない。

(2) 本研究の位置づけ

申請者らは 2016 年に高分解能透過型電子顕微鏡による解析により、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 薄膜がホモロガス構造を有する多結晶薄膜になることを報告した[4]。図 1 に示したように、600 °C の大気焼成でアモルファス構造を持つ IGZO 薄膜は表面から強く C 軸配向した IGZO の結晶粒が成長し、800 °C の大気焼成では完全に結晶化し、薄膜表面では C 軸配向し、膜内はランダムに配向した多結晶薄膜となった。なぜ CAAC IGZO 薄膜は表面から成長するのか、この結晶化過程に 3 種類のカチオンとアニオンの拡散が CAAC IGZO 薄膜の形成にどのような役割を果たしているのかが不明である。本研究では IZO, IGZO, ITZO に関して高強度、高精度な放射光を利用した in-situ 測定により、これらの問題を原子レベルで解明する。

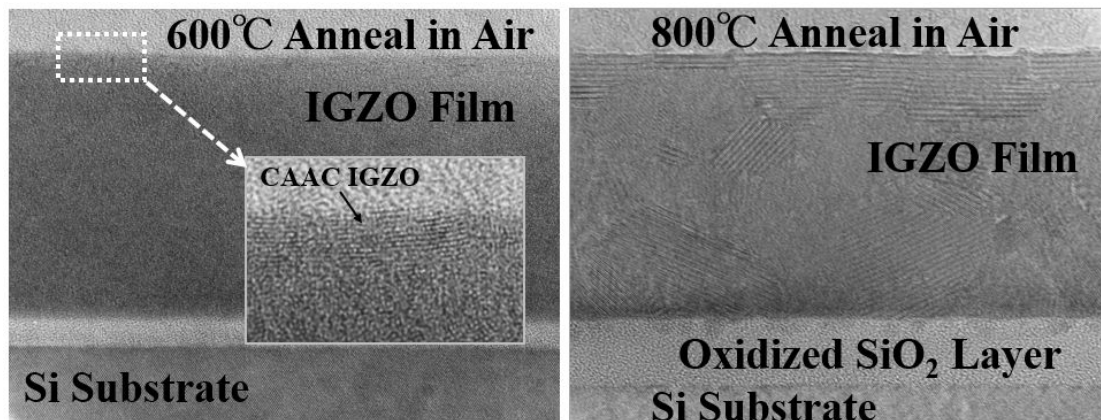


図 1、600 °C、800 °C で大気焼成したアモルファス IGZO 薄膜の断面の高分解能透過型電子顕微鏡像。

参考文献

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [2] 松尾拓哉, シャープ技報, 104 (2012) 13.
- [3] D. M. Lynch, et al., *Appl. Phys. Lett.* 105, 262103 (2014).
- [4] Ayaka Suko, Junjun Jia, Yuzo Shigesato, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55, 035504 (2016).
- [5] Junjun Jia, Yuzo Shigesato, et al., *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 34, 041507 (2016).

2. 研究の目的

透明酸化物半導体薄膜である In-Zn-O (IZO)、In-Ga-Zn-O (IGZO) は高性能薄膜トランジスタ (TFT) や熱電素子の主要な材料として研究開発が進められている。TFT 応用ではアモルファス構造のものが主流であるが、結晶方位が高度に制御された特殊な微結晶構造を有する高移動度の IGZO TFT も提案されている。申請者らは石英ガラス基板の上にスパッタ薄膜したアモルファス IZO、IGZO 薄膜の結晶化過程を透過型電子顕微鏡 (TEM) 等で詳細に解析し結晶化過程を明らかにしてきた。しかし、原子レベルでの固相結晶成長に関するメカニズムは解明されていない。本研究では放射光を利用した in-situ XRD による長期周期構造、並びに XAFS による局所構造の in-situ 解析結果を総合し結晶化における各元素の役割を解析し多結晶構造の高度な制御法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

スパッタ法を用いて、酸素流量を変化させたアモルファス In_2O_3 、IZO、IGZO 複合酸化物薄膜を堆積する。後焼成することにより、様々な IGZO 薄膜の結晶化温度を調べる。結晶化温度が明らかになったら、XAFS と XRD の in-situ 測定により結晶化温度付近で IGZO 薄膜の局所構造の緩和からスケールの大きな構造変化まで系統的な変化を解析を行う。更にスパッタ法を用いて IGZO ターゲットの組成を変化させた様々なアモルファス IGZO、そして IZO 等の複合酸化物を堆積し、後焼成することにより、IGZO 薄膜の結晶化速度の温度依存性等の結晶化過程を調べる。また、XAFS と XRD の in-situ 測定により、結晶化温度付近で様々な IGZO 薄膜の局所構造からミクロな構造まで系統的な変化を得る。

4. 研究成果

アモルファス IGZO 薄膜の結晶化に関するカチオン元素の添加によって結晶化への影響を In-situ XRD によって解明している。アモルファス構造からホモロガス IGZO 構造になるには、カチオン元素とアニオン元素の拡散が必要である。放射光を利用した in-situ XRD の測定により、アモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程、と不純物 Sn, Ga, Zn の添加によるアモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程を調べ、不純物の添加によって結晶化の活性化エネルギー変化が見られた。放射光を利用した in-situ XRD の測定により、アモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程、と不純物 Sn, Ga, Zn の添加によるアモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程を調べ、不純物の添加によって結晶化の活性化エネルギー変化を定量的に解析した。この結晶化過程に関して得られた系統的な知見は、アモルファス IGZO 薄膜の結晶化において不可欠な基礎知識になる。これらの研究成果は国際学会 (IUMRS-ICAM2017、京都大学) で 2017 年 8 月 29 日に発表した。

また、アモルファス IGZO 薄膜やドーパした In_2O_3 系透明導電膜が結晶化する際の構造の変化を、放射光を利用した XAFS により解析するためにサンプルの高温加熱セルを設計して製作した。アモルファス IGZO 薄膜、ドーパした In_2O_3 薄膜の結晶化過程における局所構造の変化に関する実験を行い、結晶化機構を解析した。10%程度の Sn や Ga の添加では In_2O_3 本来の結晶構造であるピクスパイトに結晶化するが、Zn 添加や Zn, Ga の共添加の場合はアモルファス構造から層状構造であるホモロガス IZO, IGZO 構造になるため、カチオン元素とアニオン元素の大幅な移動(拡散)が必要である。現在までに、放射光を利用した in-situ XRD の測定により、アモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程、と不純物 Sn, Ga, Zn の添加によるアモルファス In_2O_3 薄膜の結晶化過程を調べ、不純物の添加によって結晶化の活性化エネルギー変化をさらに高精度に定量的な解析を行った。これらの研究成果は 2018 年 12 月 18 日(火)~20 日(水)に開催された第 28 回日本 MRS 年次大会(北九州国際会議場)で発表し「奨励賞(Award for Encouragement of Research)」を受賞するなどの高い評価を得た。

また、アモルファス IGZO 薄膜やドーパした In_2O_3 系透明導電膜が結晶化する際の構造の変化を、放射光を利用した XAFS により解析するためにサンプルの高温加熱セルを設計して製作した。

in-situ XRD により見積もった結晶化の速度から、ITO (SnO_2 5 wt% と 10 wt%) および IGZO ($\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn} = 1:1:1$ at%) 薄膜の結晶化に要する活性化エネルギーをアレニウスプロットにより算出したところ、それぞれ 124、162、438 kJ mol^{-1} であった。as-deposited の薄膜並びに大気雰囲気下にて 200 °C で焼成した ITO (SnO_2 10 wt%) 薄膜の XAFS 測定で得られた In-K 端の動径分布関数を図.2 に示す。未焼成の薄膜では第一近接原子までの秩序性のみがみられ、焼成に伴い第一近接原子と第二近接原子の秩序性が向上することが確認された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Junjun Jia, Ayaka Suko, Yuzo Shigesato, Toshihiro Okajima, Keiko Inoue, Hiroyuki Hosomi, "Evolution of Defect Structures and Deep Subgap States during Annealing of Amorphous In-Ga-Zn Oxide for Thin-Film Transistors" PHYSICAL REVIEW

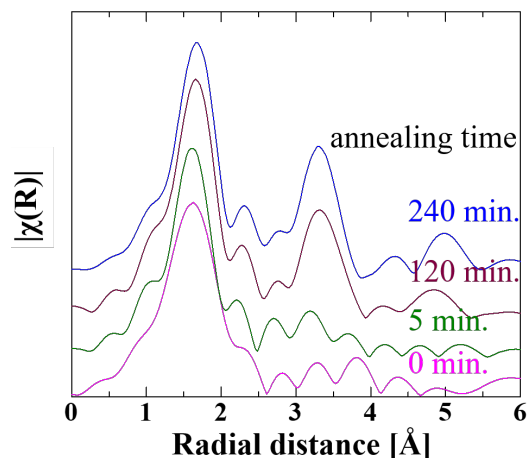


図. 2 Radial distribution functions obtained from the In-K edge EXAFS spectra for ITO (SnO_2 10 wt%) thin films post-annealed at 200 °C

APPLIED, Vol. 9, 2018, 014018-1 ~ 13, 査読有

<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.014018>

T. Okajima, J. Jia, Y. Shigesato, “Geometric structure of Sn dopants in sputtered TiO₂ film revealed by x-ray absorption spectroscopy and first-principles DFT calculations” Materials Research Express, Volume 5, 2018, 046412-1 ~ 9, 査読有

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabc37>

Y. Miyazaki, E. Maruyama, J. Jia, H. Machinaga, Y. Shigesato, “Indium oxide-based transparent conductive films deposited by reactive sputtering using alloy targets”, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 56, 2017, 045503-1 ~ 7, 査読有

<https://doi.org/10.7567/JJAP.56.045503>

〔学会発表〕(計 8 件)

「アモルファス酸化インジウム系薄膜の結晶化」岩崎慎平、賈軍軍、岡島敏浩、重里有三、第 82 回研究会(日本学術振興会第 166 委員会)、2019

「アモルファス In₂O₃ 系薄膜の結晶化に関する研究」岩崎慎平、賈軍軍、岡島敏浩、重里有三、第 28 回日本 MRS 年次大会(MRS-J)、2018

「アモルファス IGZO トランジスタにおける欠陥構造と電子構造の関係性の解明」賈軍軍、重里有三、第 28 回日本 MRS 年次大会(MRS-J)、2018

「アモルファス ITO および IGZO 薄膜の結晶化に関する研究」岩崎慎平、山本新吾、賈軍軍、岡島敏浩、重里有三、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018

“Experimental Investigation on Structural Evolution of Amorphous Indium-Based Oxide Films During Annealing by In Situ XRD and EXAFS Measurements” J. Jia, S. Yamamoto, T. Okajima, Y. Shigesato, 2017MRS Fall Meeting & Exhibit, 2017

「後焼成によるアモルファス IGZO 薄膜の欠陥変化及びそのメカニズム」賈軍軍、岡島敏浩、重里有三、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017

“Experimental investigation on crystallization of In₂O₃ based amorphous transparent conductive oxide films” S. Yamamoto, J. Jia, T. Okajima, S. Nakamura, Y. Shigesato, IUMRS-ICAM 2017 Symposium B-1 (3rd Bilateral MRS-J / E-MRS symposium), 2017

“Reactive sputter depositions of various TCO films with the low resistivity” Yuzo Shigesato, Junjun Jia, Nobuto Oka, 10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (TOEO-10), 2017

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：岡島 敏浩

ローマ字氏名：(OKAJIMA, toshihiro)

所属研究機関名：公益財団法人佐賀県地域産業支援センター 九州シンクロトロン光研究センター

部局名：ビームライングループ

職名：グループ長

研究者番号(8桁)：20450950

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：賈 軍軍

ローマ字氏名：(JIA, junjun)

所属研究機関名：青山学院大学

部局名：理工学部

職名：助教

研究者番号(8桁): 80646737

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。