

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05306

研究課題名（和文）透明酸化物半導体の大型単結晶の育成とその物性機構の解明

研究課題名（英文）Single crystal growth of transparent oxide semiconductor and analysis of its intrinsic physical properties

研究代表者

加瀬 直樹（Kase, Naoki）

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・嘱託特別講師

研究者番号：10613630

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：これまで報告のなかったIn-Ga-Zn-Oバルク単結晶の育成をFloating Zone法を用いて行なった。ホモロガス構造を示すInGaO<sub>3</sub>(Zn)<sub>n</sub>についてn = 1だけでなく、n = 2, 3についても大型単結晶の育成に成功した。さらにGaを含まないいわゆるIZO-13の大型単結晶の育成も成功している。さらに移動度向上を期待したSn置換の大型単結晶の育成にも成功した。育成に成功した単結晶を用いて各種物性測定を行い、特に電気伝導度の異方性からc軸方向の伝導度がnを増やすごとに悪くなることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで応用研究が盛んなIn-Ga-Zn-Oにおいてこれまで育成が困難であった大型単結晶の育成に成功した。この成果によってこれまで未解明であったバルク結晶を用いた基礎物性が明らかにできた。特に電気伝導異方性については単結晶を用いなければ不可能な実験であるため、本研究によってIGZOの電気伝導現象の理解を大きく深めることができた。

研究成果の概要（英文）：We have developed In-Ga-Zn-O bulk single crystals using the Floating Zone method, which had not been reported before. We successfully grew large single crystals not only for InGaO<sub>3</sub>(Zn)<sub>n</sub> with n = 1, but also for n = 2 and 3. Furthermore, we have successfully grown large single crystals of so-called IZO-13 that do not contain Ga. Additionally, we succeeded in growing large single crystals with Sn substitution, aiming for improved mobility. Using these grown single crystals, various physical property measurements were conducted, revealing that the conductivity along the c-axis deteriorates as n increases, particularly due to electrical conductivity anisotropy.

研究分野：Semiconductor

キーワード：単結晶 半導体 透明酸化物 透明酸化物半導体 IZO IGZO

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

In, Ga, Zn, O で構成される透明酸化物半導体は IGZO と呼ばれる。この物質は高可視光透過性や高い移動度を持ち、さらに非常に低いリーク電流を持つため、アモルファスシリコン(a-Si)を使った従来の液晶に比べ画像表示に必要な電力が少なく済む。さらに高精細でタッチ操作への感度も高いために、タブレット端末、スマートフォンなどに適した液晶・有機 EL ディスプレイの材料として注目されている。

しかし a-IGZO など薄膜を用いた応用研究は盛んに行われているが、Zn の蒸発が激しいために高温での合成ができず、さらに液相が存在しない(我々の研究により否定)ため大型単結晶の育成は不可能であると考えられていた。そのためバルク物性が未解明であり、さらなる基礎研究の発展を阻害していた。

そのような背景の中、我々は Floating Zone (FZ)法を用いた単結晶育成を 9 気圧もの高圧大気雰囲気で行うことで、IGZO の大型単結晶(InGaZnO<sub>4</sub>)の育成に世界で初めて成功した。その結果、これまで未解明であった IGZO のバルク物性(電気伝導度の異方性、キャリア密度、移動度、光学特性)を明らかにすることで注目を集めている。

### 2. 研究の目的

IGZO 研究の大きな問題点は、大型単結晶が存在せず詳細なバルク物性が不明なため、その高い伝導度などの起源が未解明であり、さらなる研究の発展を阻害していることである。また ITZO と呼ばれる In-Sn(Tin)-Zn-O は、IGZO を超える高い移動度(2 倍以上)を示し注目されているが、IGZO と同様に大型単結晶が存在しないため詳細な物性は明らかではない。つまり IGZO だけでなく周辺物質やホモロガス構造の物性についても未解明な部分が多いため、さらなる研究の発展が期待できる。本研究では、高圧雰囲気下における FZ 法を用いて世界で初めて大型単結晶の育成に成功した手法を用いて、以下の実験を行い IGZO 系化合物の新たな可能性を引き出すことを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高圧酸素下における FZ 法を用いた大型単結晶育成と純良化

大型単結晶の育成に世界で初めて成功したが、現状では酸素の欠損が存在するため結晶育成に改善の余地がある。現状では酸素アニールを行わなければ透明度の高い大型単結晶はできない(2~3 cm 程度)。これは酸素欠損によるキャリア注入によって青色が生じることが原因である。そこで、高圧酸素下で育成することにより、酸素欠損を抑えた大型単結晶の育成を試みた。

#### (2) 類縁物質の大型単結晶育成とその物性

IGZO を超える高い伝導度を示す ITZO も大型単結晶の報告はないため、詳細なバルク物性は未解明である。そこでまず化合物として報告のある Sn 置換型(In<sub>1-2x</sub>Sn<sub>x</sub>Zn<sub>x</sub>)GaO<sub>3</sub>(ZnO)の大型単結晶を育成することで InGaZnO<sub>4</sub> との差異を明らかにし、Sn の与える影響と高い伝導度の起源の解明を目指した。

#### (3) ホモロガス系(InGaO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(ZnO)<sub>n</sub>の大型結晶の育成とその物性解明

研究開始当初は  $n = 1$  である InGaZnO<sub>4</sub> の大型単結晶育成に成功している。この系は (InGaO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(ZnO)<sub>n</sub> と表されるホモロガス構造を有する物質群である(これ以降 IGZO-mn と表記)ため様々な組み合わせの物質が存在する。そこで  $m, n$  を変化させた大型結晶を育成し、その物性測定を行うことで高い伝導度の起源の解明を試みた。

#### 4. 研究成果

(1) 酸素加圧下での大型単結晶育成を行ったが、通常の空気圧(9気圧)と同様に酸素欠陥が生じ予想されたような効果は得られず、育成された結晶は青いままであった。しかし、空気圧下において結晶の純良化を種結晶の使用やロッドの回転数を変化させて行い、以前よりも純良かつ大型の単結晶育成が可能になった。

(2) Sn 置換型の IGZO 系化合物である  $(\text{In}_{1-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x)\text{GaO}_3(\text{ZnO})$  の大型単結晶の育成に成功した。移動度の値は as-grown 試料では、置換していない IGZO-11 と比べて大きく変わらない結果が得られた。しかし、酸素アニールに対する電気伝導度の振る舞いに違いが見られた。IGZO-11 は酸素欠損が大きく、酸素アニールによるその補償にも鈍感であったが、Sn 置換

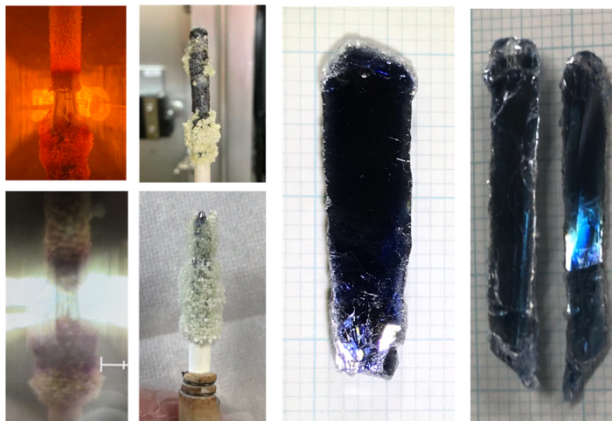


図 1, 育成に成功した IGZO-12, 13 の大型単結晶

をした結晶の場合は酸素アニールに対する変化は IGZO-12 などと同様に 800 °C-24 時間程度の酸素アニールによって大幅に電気伝導度の値が下がり、熱活性型の振る舞いに変化した。これは Sn の電気陰性度が In よりも若干高いために、置換された Sn が酸素欠損を補う仕事をしている可能性が考えられる。この現象の起源を明らかにするために Sn 置換量を増やした単結晶を育成中である。IGZO-11 の大型単結晶は酸素欠損が多く酸素アニールにも鈍感であるため、この物質の低キャリア側をより詳しく調べる上で重要な物質となる可能性がある。

(3)  $n=2, 3$  の大型単結晶である  $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$  の育成に FZ 法を用いて成功した(図 1)。これらの単結晶は組成比の Zn 量が多くなるため、Zn の揮発量が増大し育成時に使用する多結晶棒の Zn の仕込み量を大幅に増やす必要があった。また種結晶を使用した育成を行いより大きな単結晶の育成に成功した。これらの育成に成功した単結晶の色は青く酸素欠損が存在していると考えられる。さらに Ga を組成に含まない、いわゆる IZO-13 の大型単結晶の育成にも単結晶棒に複数回積み重ねる方法を用いて成功した。

育成に成功した大型単結晶の物性について記述する。これらの結晶の移動度は as-grown 試料では物質間の変化はほとんどなかった。しかし IGZO に特徴的なキャリアの減少に伴い移動度が減少する振る舞いが全ての物質で見られた。より低いキャリア帯ではどのような振る舞いを示すかは現在実験中である。またこれらの物質には酸素アニールによる電気伝導物性に大きな違いが生じた。IGZO-11 はそれ以外と比べて酸素アニールに対する効果が低く、電気伝導率の下り幅が低い。1000 °C-24 時間では IGZO-12, 13 の電気伝導度は大きく下がり、熱活性型の半導体の振る舞いが見られたが、IGZO-11 は縮退半導体のままであった。IGZO-11 の酸素欠陥は他の  $n$  の物質よりも大きく、as-grown の試料では最も電気伝導度が高い。この振る舞いは X 線回折測定から見た格子定数や光吸収から見たギャップ値や透過率などからも同様の変化が見られる。この理由は現状では定かではないが、この原因を明らかにするために酸素欠損の量や場所をより具体的に特定する必要があると考えている。

単結晶試料を用いて初めて明らかにできる物性に電気伝導度の異方性がある。IGZO は  $s$  電子の重なりで電気伝導が生じていると考えると In- $5s$  の影響が大きいが、他の元素の  $s$  電子からの

影響も無視できず In-5s よりも大きいとの理論的予測もある。IGZO の結晶は層状構造を有しており、仮に電気伝導を In が担うならば  $c$  軸方向の電気伝導が悪くなることが予想される。さらに In が主として伝導を担わなくてもどの層が影響を及ぼしているかを明らかにできると考えた。そこで本研究において実験的にこれらを明らかにしようと試みた。仮に In-5s が電気伝導を主として担うならば電気伝導の異方性は  $n$  の枚数に伴い大きくなると予想できる。その結果、as-grown 試料では異方性(面内伝導/面外伝導で定義)は IGZO-12 が最も小さく IGZO-13 が最も大きかった。この結果は予想と反するが、より低キャリア帯での振る舞いを見ると、IGZO-11 と IGZO12 の異方性の値が逆転し、さらに IGZO-13 が最も大きいことは変化しなかった。この結果より  $n$  の枚数の増加によって電気伝導の異方性が増大する現象が見られ、空間群の違いや Ga/Zn 層のランダム性などには依存していないと考えられる。異方性の大きさは銅酸化物超伝導体の低キャリア物質などと比べると小さいため、Zn や Ga も電気伝導に影響していると考えられるが、電気伝導への影響は In-5s が最も大きいと考えられる。As-grown 試料での予想と異なる振る舞いは酸素欠損の位置の違いなどが考えられ、現在研究中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Naoki Kase, Noboru Kimizuka, Nobuaki Miyakawa	4. 巻 24
2. 論文標題 Recent progress of the single crystal growth of homologous $(\text{InGaO}_3)_m(\text{ZnO})_n$	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4481-4495
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CE00439A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加瀬 直樹、井上 禎人、漆間 由都、田中 啓太、河村 優介、宮川 宣明
2. 発表標題 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_n$ の大型単結晶を用いた伝導異方性の検証
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小海 稜太郎、井上 禎人、漆間 由都、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 Optical Floating Zone法を用いた $[\text{In}_{0.7}\text{Sn}_{0.15}\text{Zn}_{0.15}]\text{GaO}_3(\text{ZnO})_1$ の大型単結晶育成と物性評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山岡 大起、高橋 裕之介、澤田 晏伯、芝田 悟朗、大川 万里生、河村 優介、漆間 由都、井上 禎人、加瀬 直樹、宮川 宣明、堀場 弘司、北村 未歩、浜田 典昭、齋藤 智彦
2. 発表標題 $\text{InGaZnO}_4$ の角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加瀬 直樹、井上 禎人、河村 優介、宮川 宣明
2. 発表標題 InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>n</sub> の大型単結晶を用いた熱輸送特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加瀬 直樹、井上 禎人、漆間 由都、河村 優介、川上 冬樹、宮川 宣明
2. 発表標題 InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>n</sub> 単結晶の酸素アニールを用いた輸送特性の制御
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上 禎人、河村 優介、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 加圧式Optical Floating Zone 法による(InGaO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> (ZnO) <sub>2</sub> の大型単結晶育成と性能評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 無次元性能指数測定装置の開発と新しい熱電材料の探索
3. 学会等名 2023年日本物理学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 漆間 由都、井上 禎人、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnO) <sub>3</sub> のバルク単結晶の育成及びその輸送特性
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 加瀬 直樹、井上 禎人、漆間 由都、河村 優介、小林 祐樹、宮川 宣明
2. 発表標題 (InGaO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (ZnO) <sub>m</sub> の大型単結晶を用いた輸送および熱特性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河村 優介、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 (InGaO <sub>3</sub> )(ZnO) <sub>n</sub> (n=1,3)単結晶の酸素アニール効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上 禎人、河村 優介、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 加圧式Optical Floating Zone 法による(InGaO <sub>3</sub> ) <sub>1</sub> (ZnO) <sub>2</sub> の大型単結晶育成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 裕之介, 芝田 悟朗, 大川 万里生, 保井 晃, 高木 康多, 河村 優介, 加瀬 直樹, 宮川 宣明, 齋藤 智彦
2. 発表標題 InGaZnO <sub>4</sub> バルク単結晶の硬 X 線光電子分光
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口 百花, 田邊 智彬, 上野 士, 後藤 大知, 加瀬 直樹, 宮川 宣明
2. 発表標題 ZrTe <sub>3-x</sub> Sexにおける電気抵抗率の圧力依存性
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加瀬 直樹, 別所 大輝, 秋山 勇二, 松本 雅也, 近藤 克夫, 宮川 宣明
2. 発表標題 BiS <sub>2</sub> 系化合物の静水圧下における熱電性能
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 BiS <sub>2</sub> 系超伝導体R <sub>1-x</sub> CexOBiS <sub>2</sub> (R = La, Pr, Nd)の圧力効果
2. 発表標題 秋山 勇二, 芭蕉宮 悠成, 松本 雅也, 加瀬 直樹, 宮川 宣明
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 河村 優介、小林 祐樹、加瀬 直樹、宮川 宣明
2. 発表標題 (InGaO <sub>3</sub> ) <sub>m</sub> (ZnO) <sub>n</sub> (m = 1, 2, n = 1, 3)の単結晶育成及び物性測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------