

# 機能性酸化物材料の構造評価

キヤノン(株)総合R&D本部

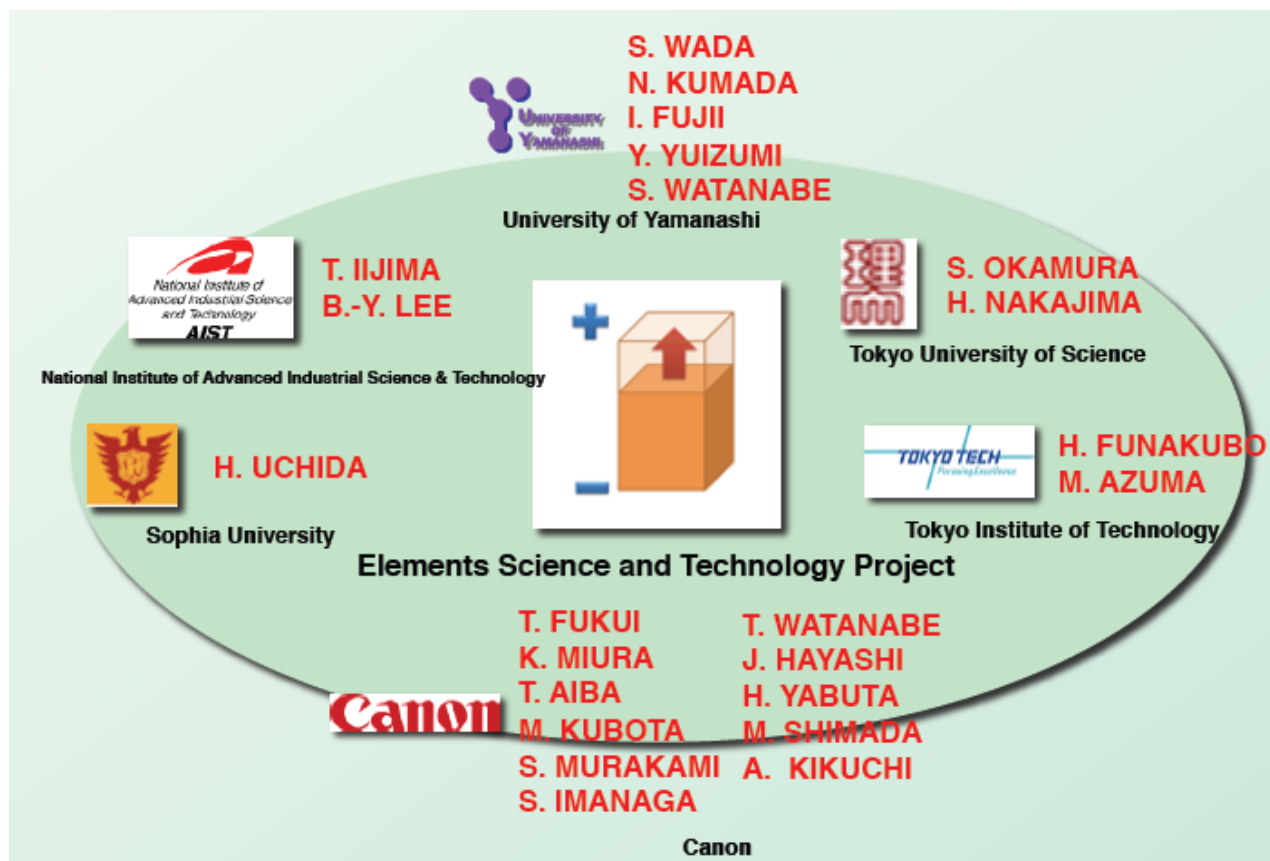
藪田 久人

＜序論＞

# キヤノンにおける 無機材料研究開発事例の紹介

# キヤノンにおける無機材料研究開発事例(1)

- (H19~H23年度)文部科学省 元素戦略プロジェクト  
「圧電フロンティア開拓のためのバリウム系新規巨大圧電材料の創生」に参画。非鉛圧電材料の研究開発を実施。



# 非鉛圧電材料開発(元素戦略プロジェクト)

## 鉛系圧電材料 $Pb(Zr,Ti)O_3$ [PZT]の非鉛化+高性能化

### 圧電材料の デバイス適用例

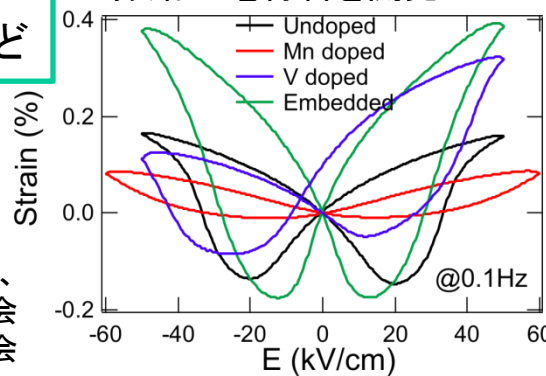
- ・圧電スピーカー、ブザー
- ・振動センサ、マイク
- ・点火(着火)装置
- ・発振回路、フィルタ回路
- ・駆動装置・アクチュエータ
- ・圧電振動ジャイロセンサ
- ・超音波モーター(USM)
- ・圧電インクジェットプリンター
- ・着座、体重センサー(自動車)
- ・ショックアブソーバー(自動車)
- ・燃料噴射ノズル(自動車)

など

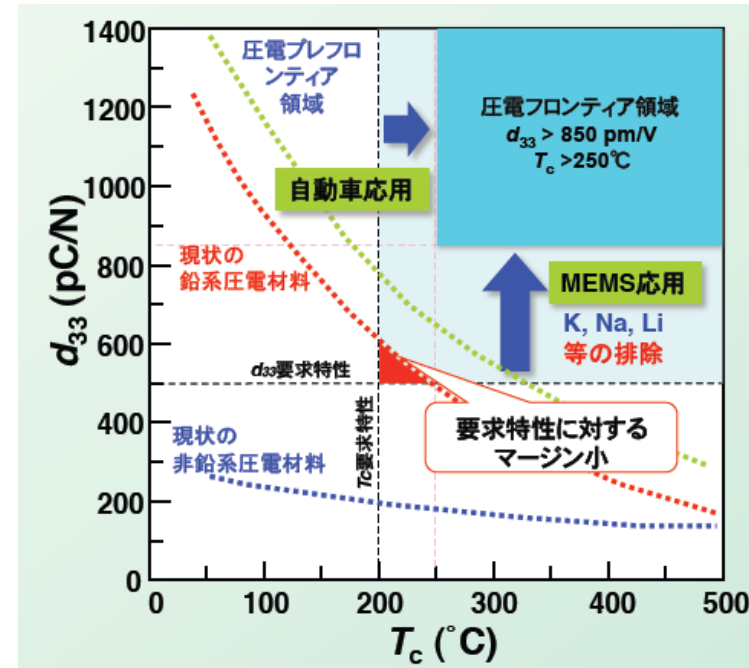
現行の圧電デバイスでは高性能かつ安価なPZTが幅広く使用されている。

毒性元素(Pb)を排除  
+  
圧電フロンティアの  
スペックを目指す

例えば、  
大きな圧電応答を示す  
 $BaTiO_3$ - $BiFeO_3$ - $Bi(Mg,Ti)O_3$ 系  
非鉛圧電材料を開発



藤井ほか、  
日本セラミックス協会  
2012年年会



非鉛圧電材料開発において  
特性発現機構の理解に向け  
SPring-8産業利用BLを利用

- ・BL19B2 粉末X線回折
  - ・BL14B2 XAFS
- など

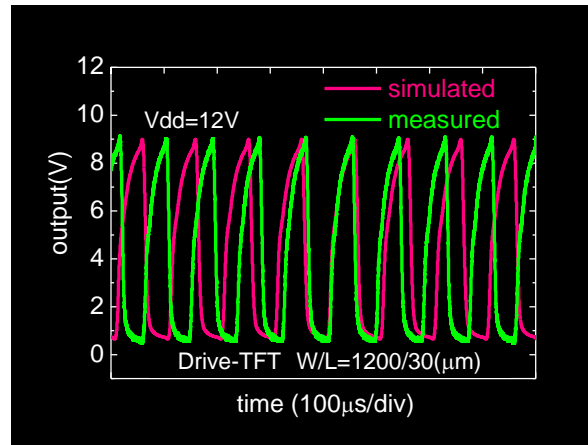
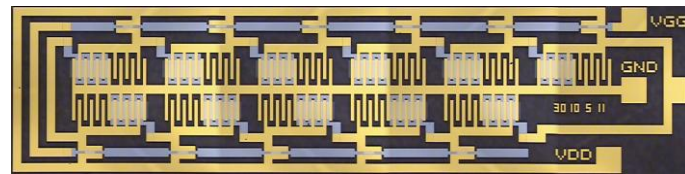
# キヤノンにおける無機材料研究開発事例(2)

## ・アモルファス酸化物半導体薄膜の研究開発 (2004-2010)

東京工業大学 細野教授との共同研究として

In-Ga-Zn-O系アモルファス酸化物半導体薄膜の研究を開始

### TFTデバイス化に向けた初期検討

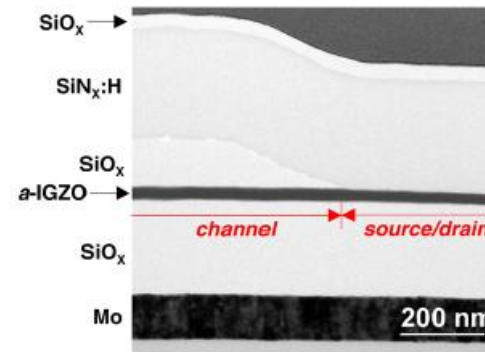
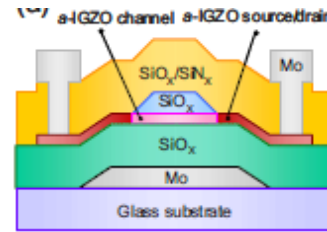


11段リングオシレーターの発振波形

Shimizu et al, AM-FPD 07, 4-2 (2007).

Ofuji et al, IEEE EDL. 28 (2007) 273.

### 物性発現機構の解明に向けた基礎検討



コプレーナホモ接合TFTの提案・試作

Sato et al, Thin Solid Films 518 (2009) 1309.

Sato et al, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 133502.

- ・電気伝導特性測定
  - ・電子顕微鏡観察
  - ・X線を用いた構造評価
- etc.



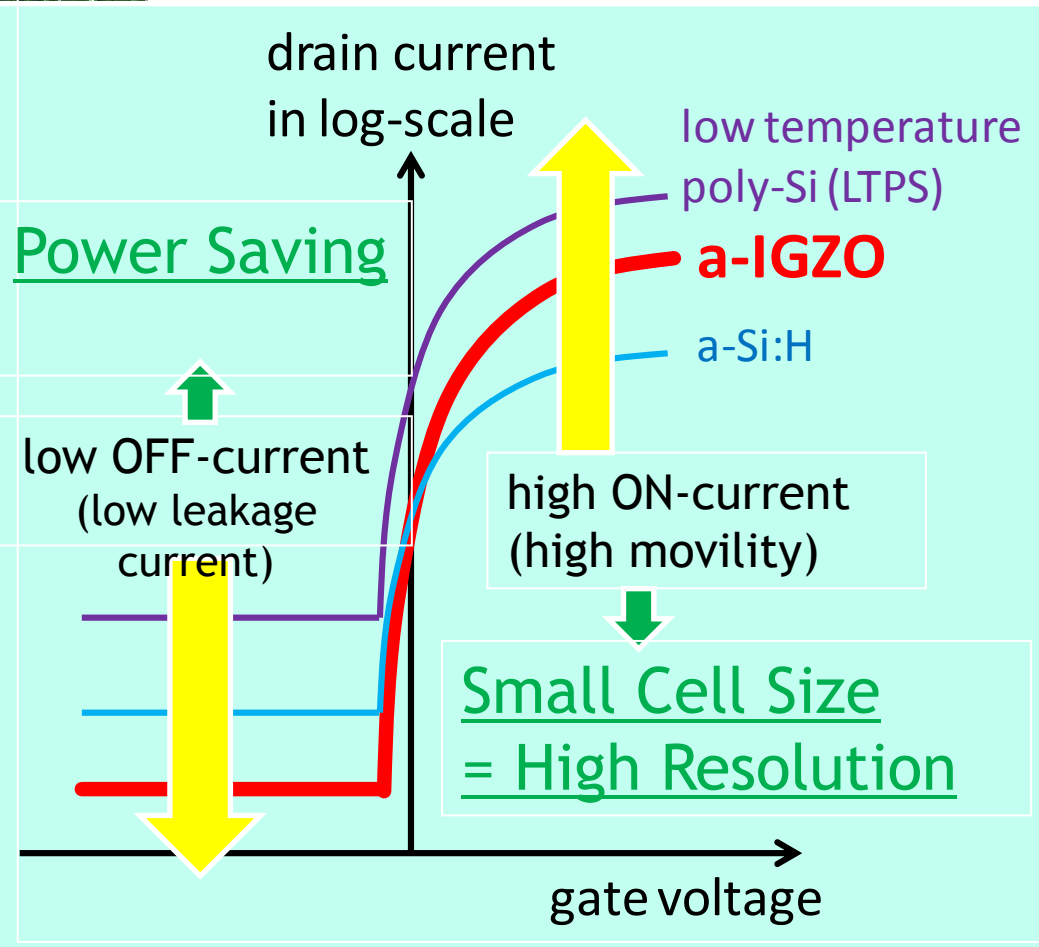
ボトムエミッション型2 inch, QCIF, AM-OLEDパネルの試作

Kumomi et al,

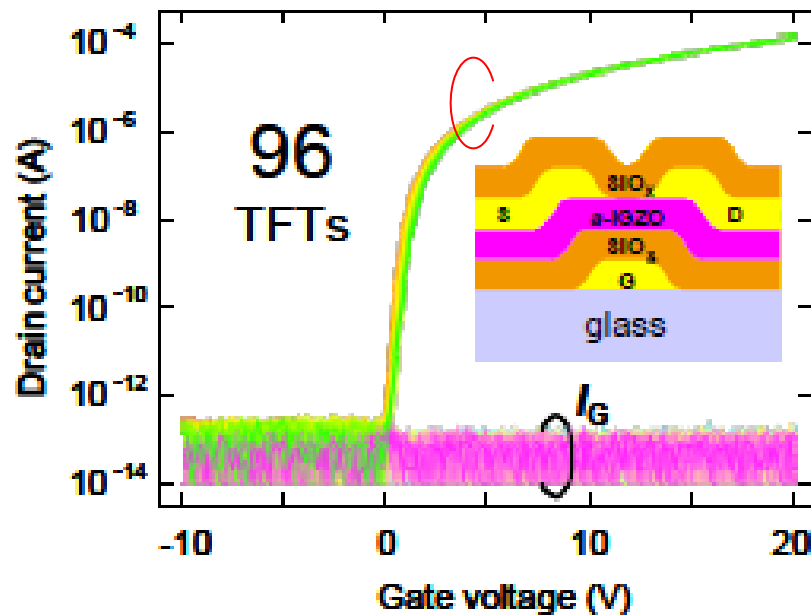
J. Display Technol. 5 (2009) 531.

# アモルファスIn-Ga-Zn-O (a-IGZO) TFT の特徴

高い移動度、低いオフ電流、良好な均一性



Sputtering Deposition  
 = Large Area Fabrication  
 Good Uniformity  
 = High Yield/Low Cost



# a-IGZO (or similar) TFT 適用デバイス例(1)

- Active-Matrix Liquid-Crystal Display (AMLCD)



The Wall Street Journal Digits (Nov 29, 2012).

- ◆ 4.9-in. / 7-in. LCD + touch screen for smartphones & tablets commercial products released by SHARP (SHARP's IGZO = crystalline?)

- ◆ large size (over 50 inches) & high-definition (HD) → ultra-HD (4K) TV, prototypes developed by BOE, AU Optronics, Samsung, SHARP, etc.

65" UHD



Zhang et al., SID intl. Symp. 2013 Digest, 104.

## a-IGZO (or similar) TFT 適用デバイス例(2)

- Active-Matrix Organic Light-Emitting Diode (AMOLED) Display



- ◆ 56 inches Ultra HD (4K) OLED TV prototypes released by SONY with oxide TFTs (IGZO?)
- ◆ large size HD/UHD OLED TV prototypes developed by Samsung, AU Optronics, LG electronics, etc.

Weekly Diamond special report on CES2013 (Jan 11, 2013).



- ◆ Flexible OLED display prototypes developed by SONY, Toshiba, Panasonic, NHK, SHARP, Samsung, Arizona State University, etc.



# キヤノンの 無機材料研究開発における 放射光X線の利用事例紹介

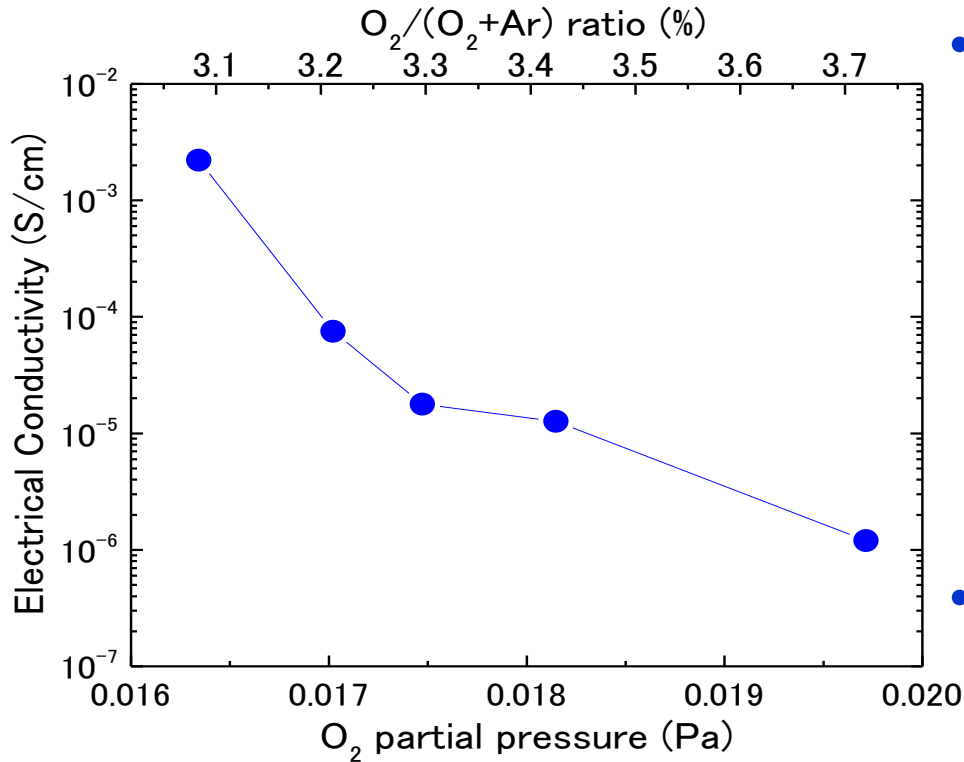
＜アモルファス酸化物半導体薄膜研究に関して＞

放射光利用事例(1)

# 微小角入射X線小角散乱 (GISAXS)

2007A1937 (BL46XU)

# a-IGZO膜の特徴 — 電気伝導度のコントローラー —



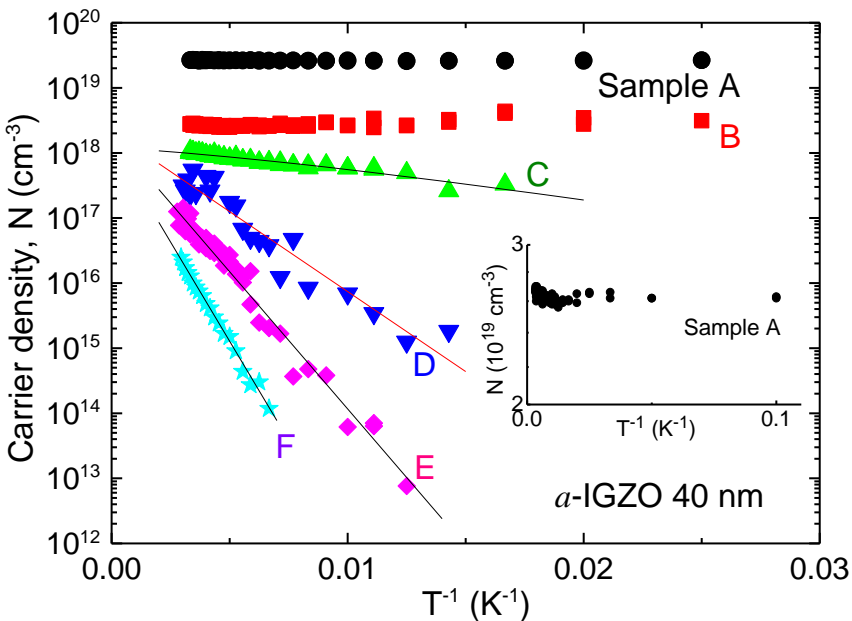
## • by Sputtering Conditions

- O<sub>2</sub>/Ar Ratio of Sputtering Gas
- Deposition Temperature
- Sputtering Gas Pressure
- rf-Power
- Target-Substrate Distance
- etc

## • by Annealing After Deposition

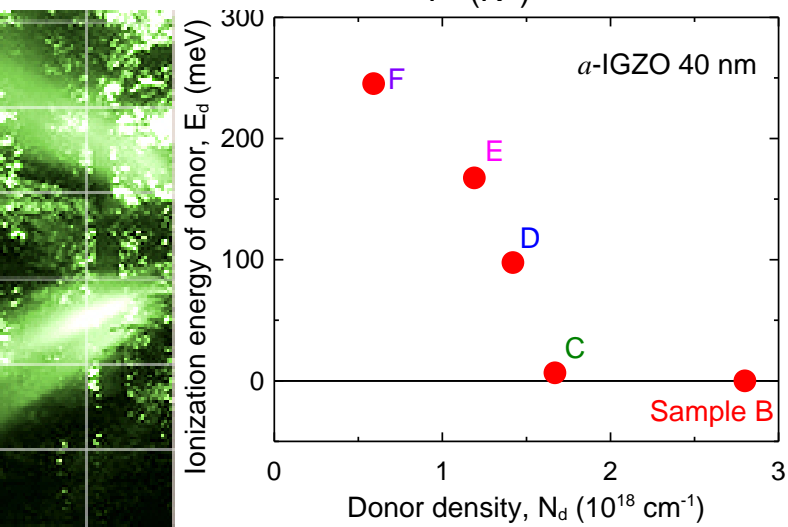
- Atmosphere (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/He, etc.)
- Temperature
- Substrate Material (CVD-SiN<sub>x</sub>, etc)
- Time Duration
- etc.

# a-IGZO膜のキャリア密度の温度依存性



• Arrhenius-type thermal activation

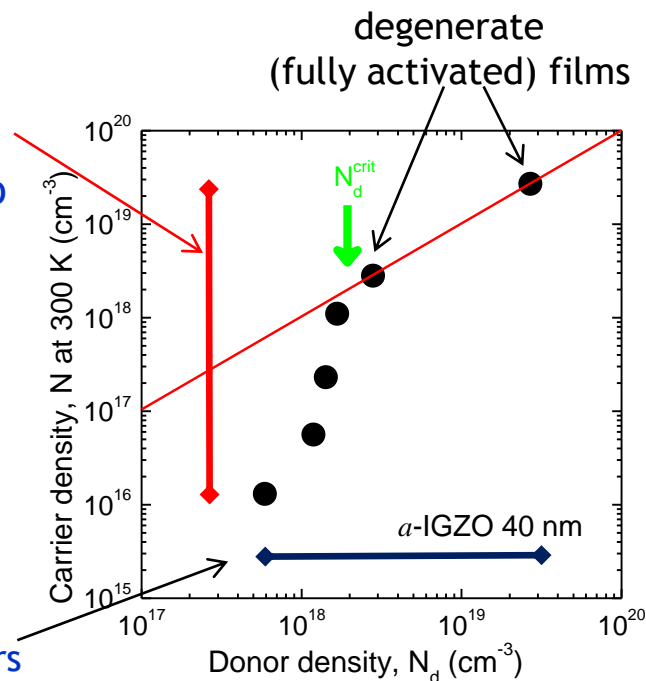
estimation of donor density & activation energy



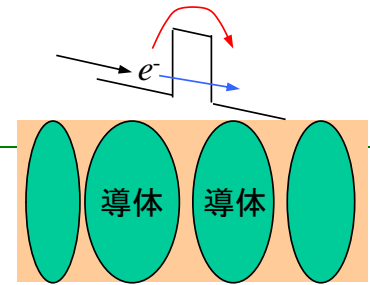
~4 orders

This attributes to the wide change of conductivity

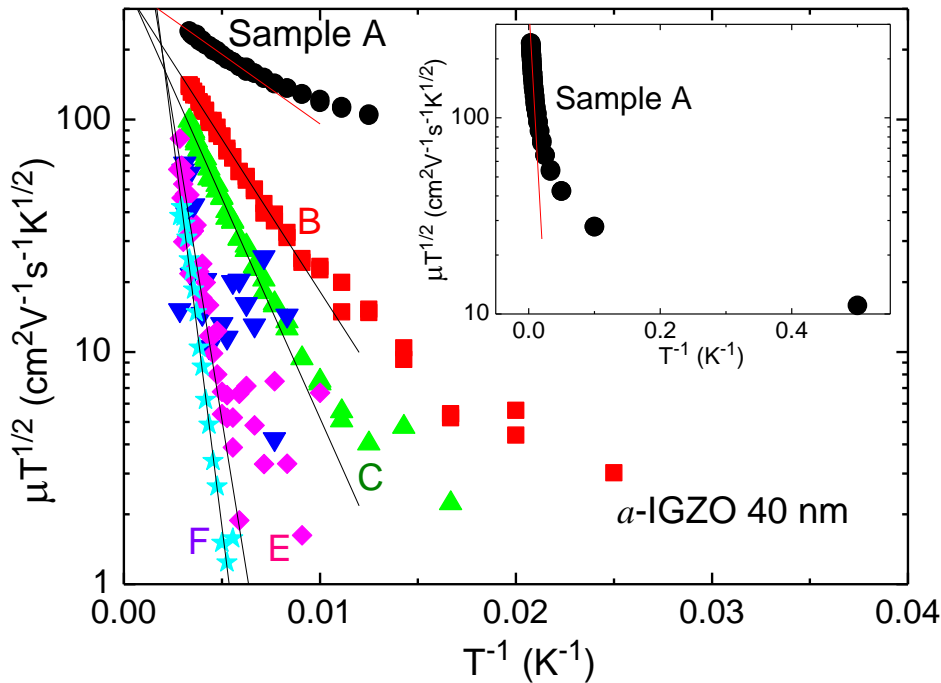
< 2 orders



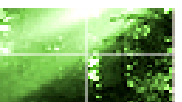
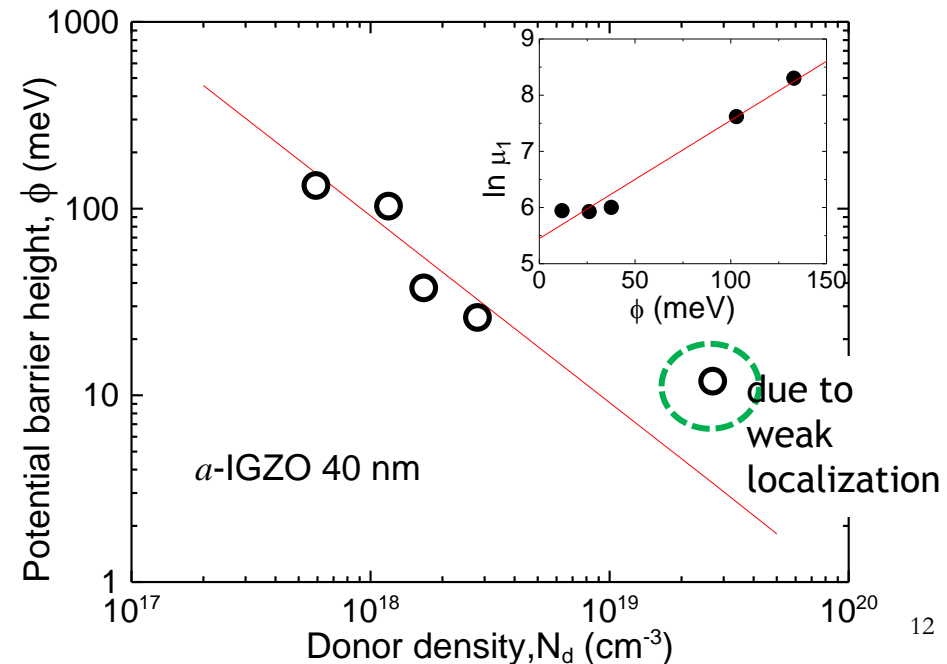
# a-IGZO膜の移動度の温度依存性



- Arrhenius-type-like thermal activation with grain-boundary scattering<sup>\*</sup>,  $\mu = \mu_1 T^{1/2} \exp(-\phi/k_B T)$



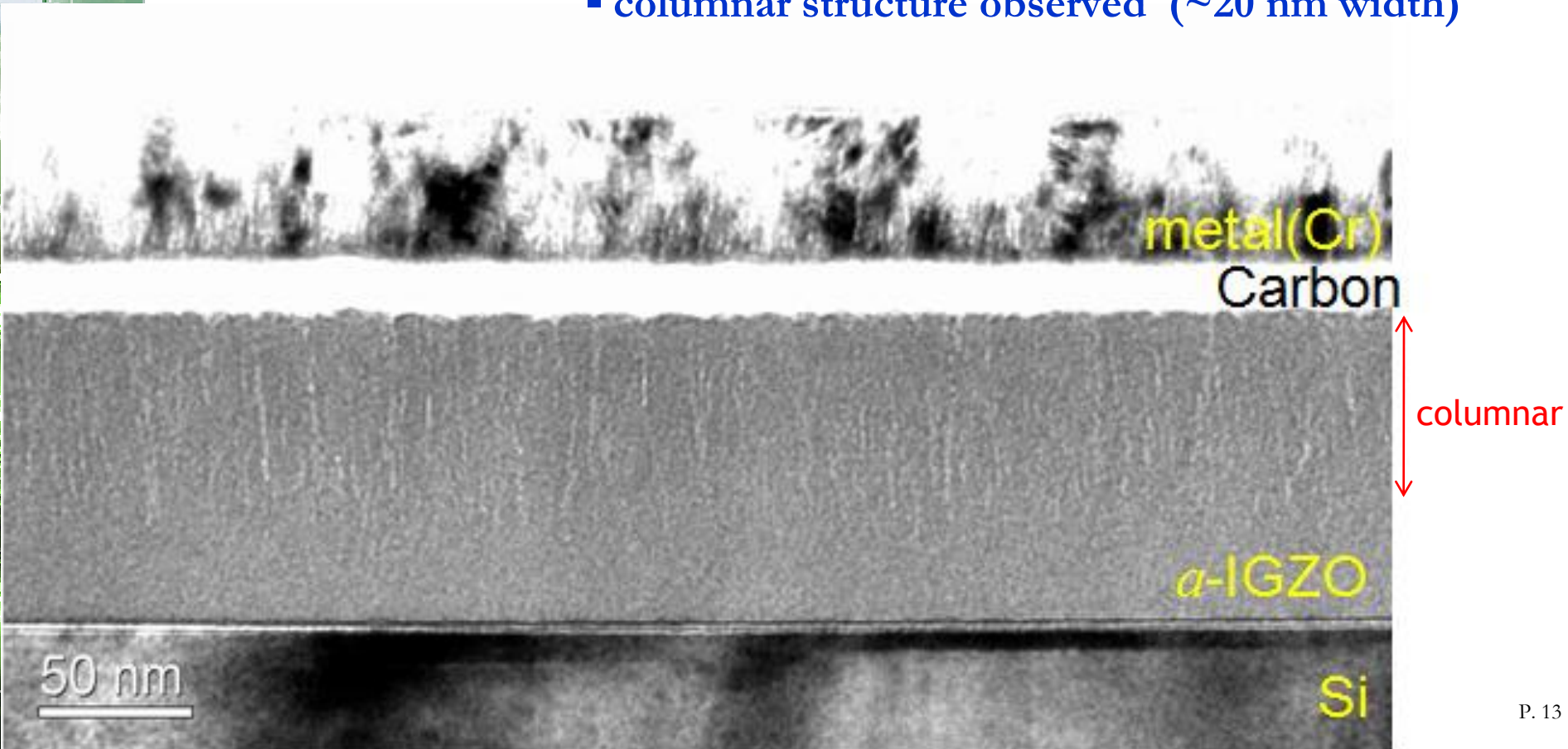
donor density  $\uparrow$ , barrier height  $\downarrow$   
 thus, mobility  $\uparrow$



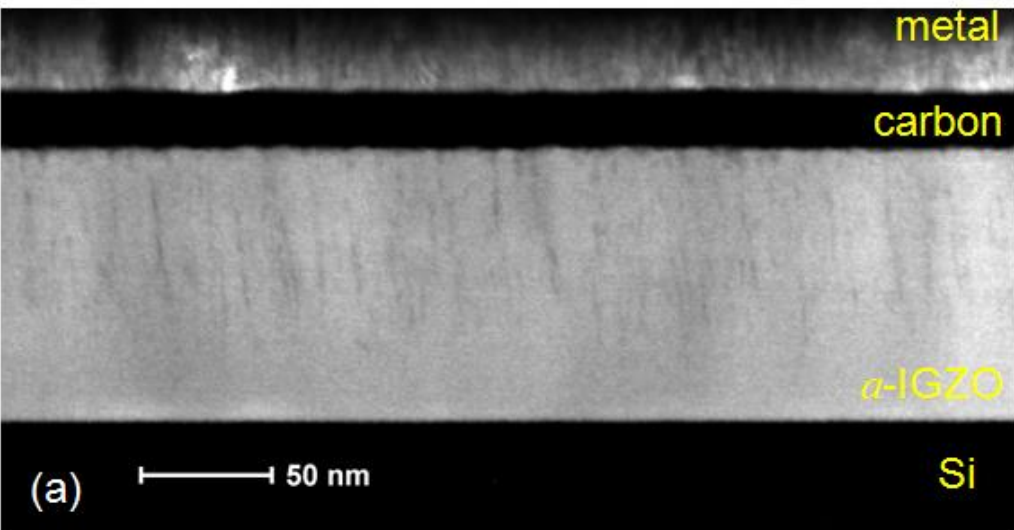
\* J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46, 5247 (1975),  
 Orton et al., Rep. Prog. Phys. 43, 81 (1980).

# a-IGZO膜の断面TEM観察

- a-IGZO (100 nm) on Si
  - no diffraction spot observed = amorphous
  - columnar structure observed (~20 nm width)



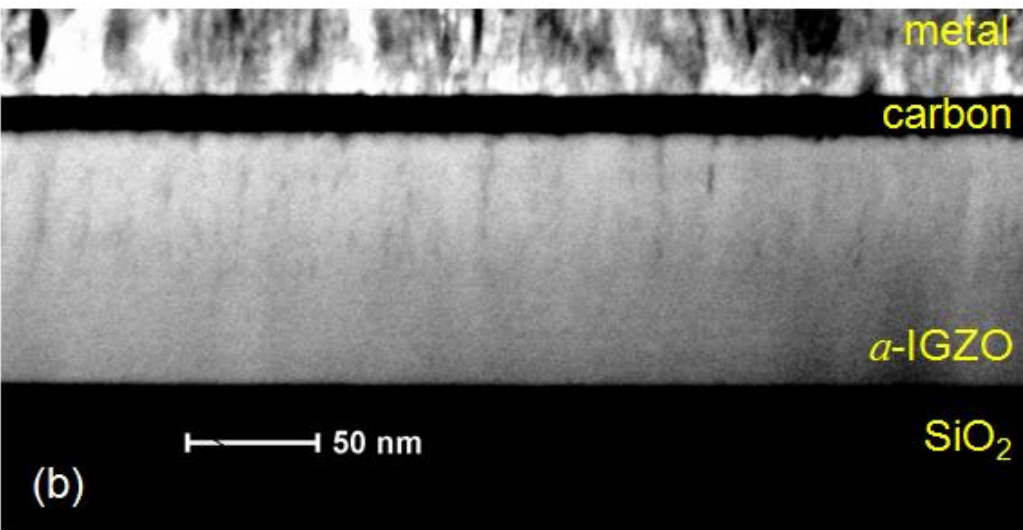
# a-IGZOの断面STEM観察



- a-IGZO (100 nm) on Si

columnar

no diffraction spot from the columnar regions  
= amorphous

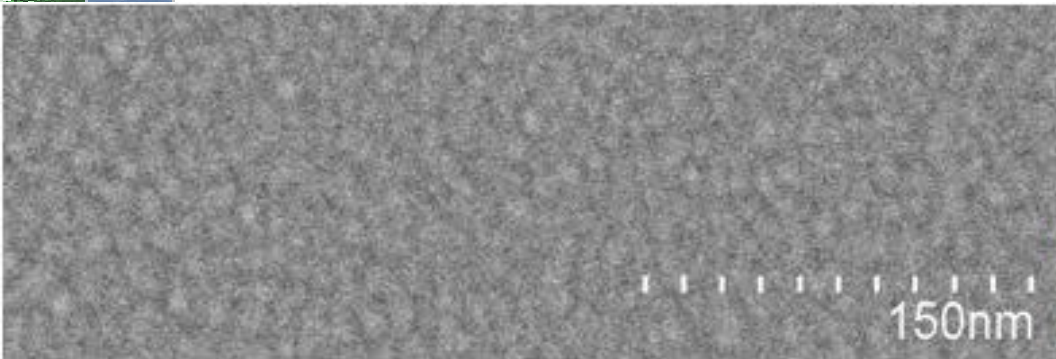


- a-IGZO (100 nm) on SiO<sub>2</sub>

columnar

No open pores at the column boundaries, confirmed by Kr gas adsorption method

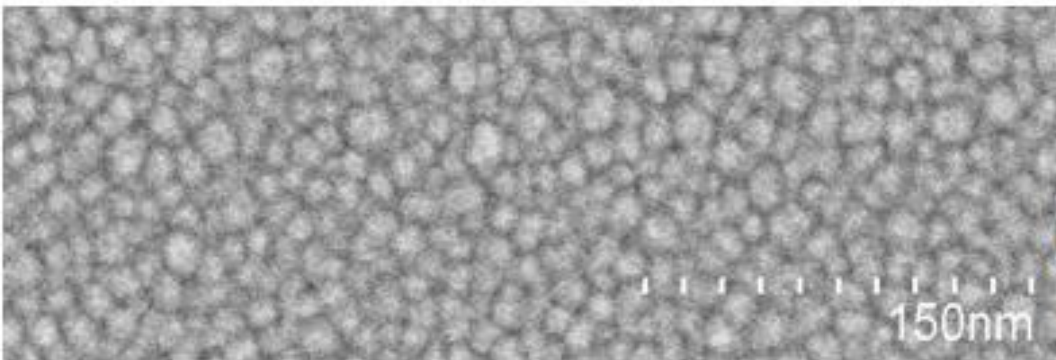
# a-IGZO膜の表面SEM観察 —膜厚依存性—



thickness  
(a)  
20 nm

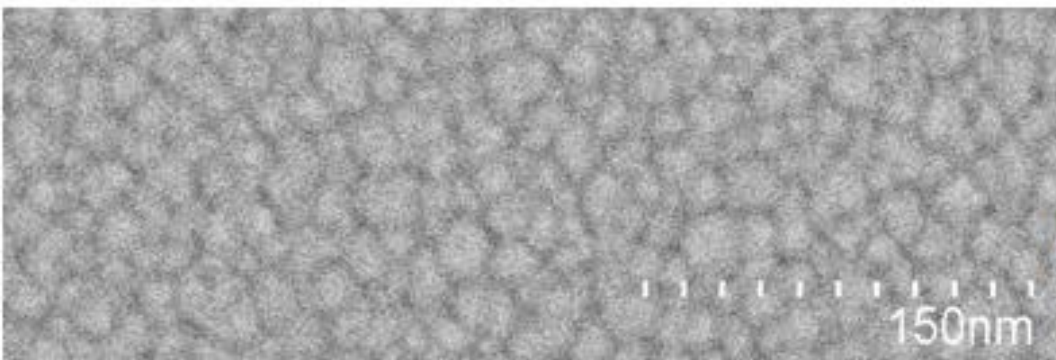
- granular-like surface structure

$\phi \sim 15 \text{ nm}$



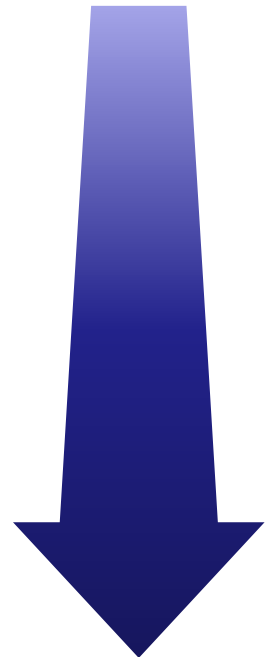
(b)  
40 nm

$\phi \sim 20 \text{ nm}$



(c)  
100 nm

$\phi \sim 30 \text{ nm}$

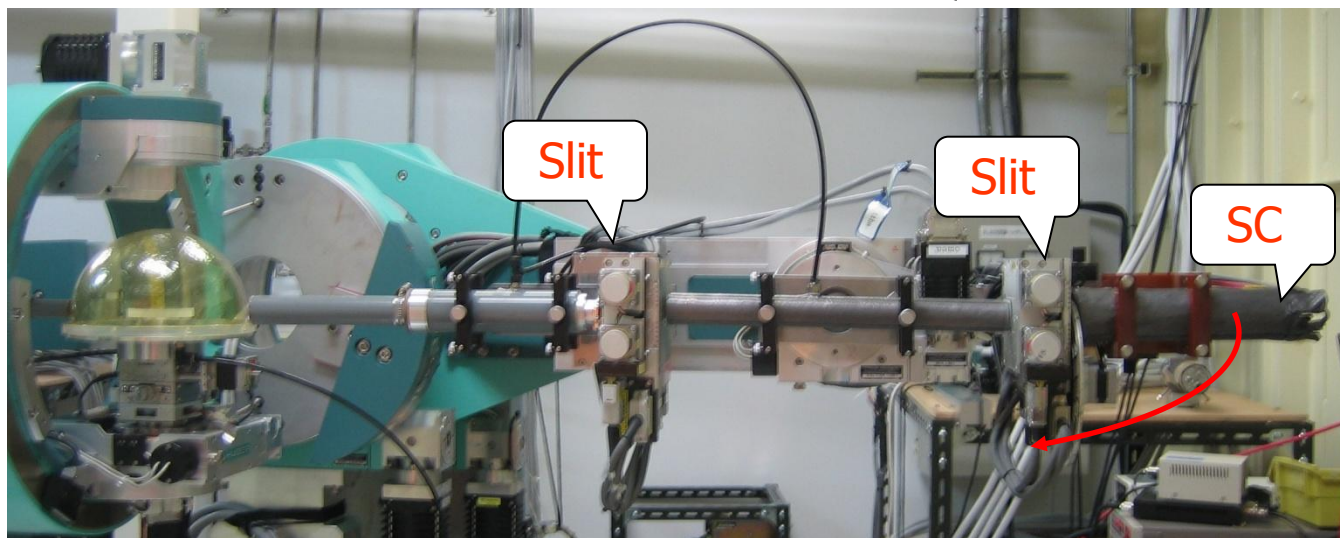
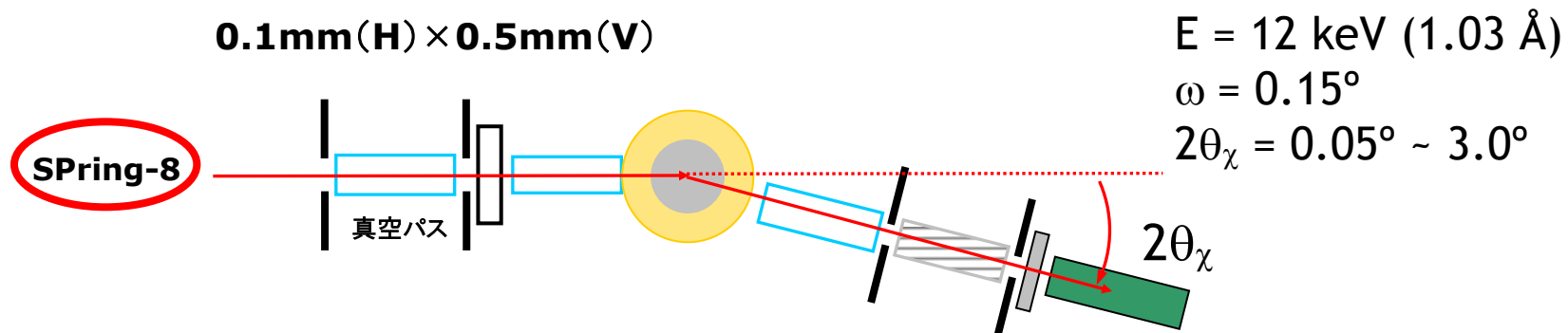




# GISAXS (微小角入射X線小角散乱)

- 膜の不連続構造(密度ゆらぎ)を見る

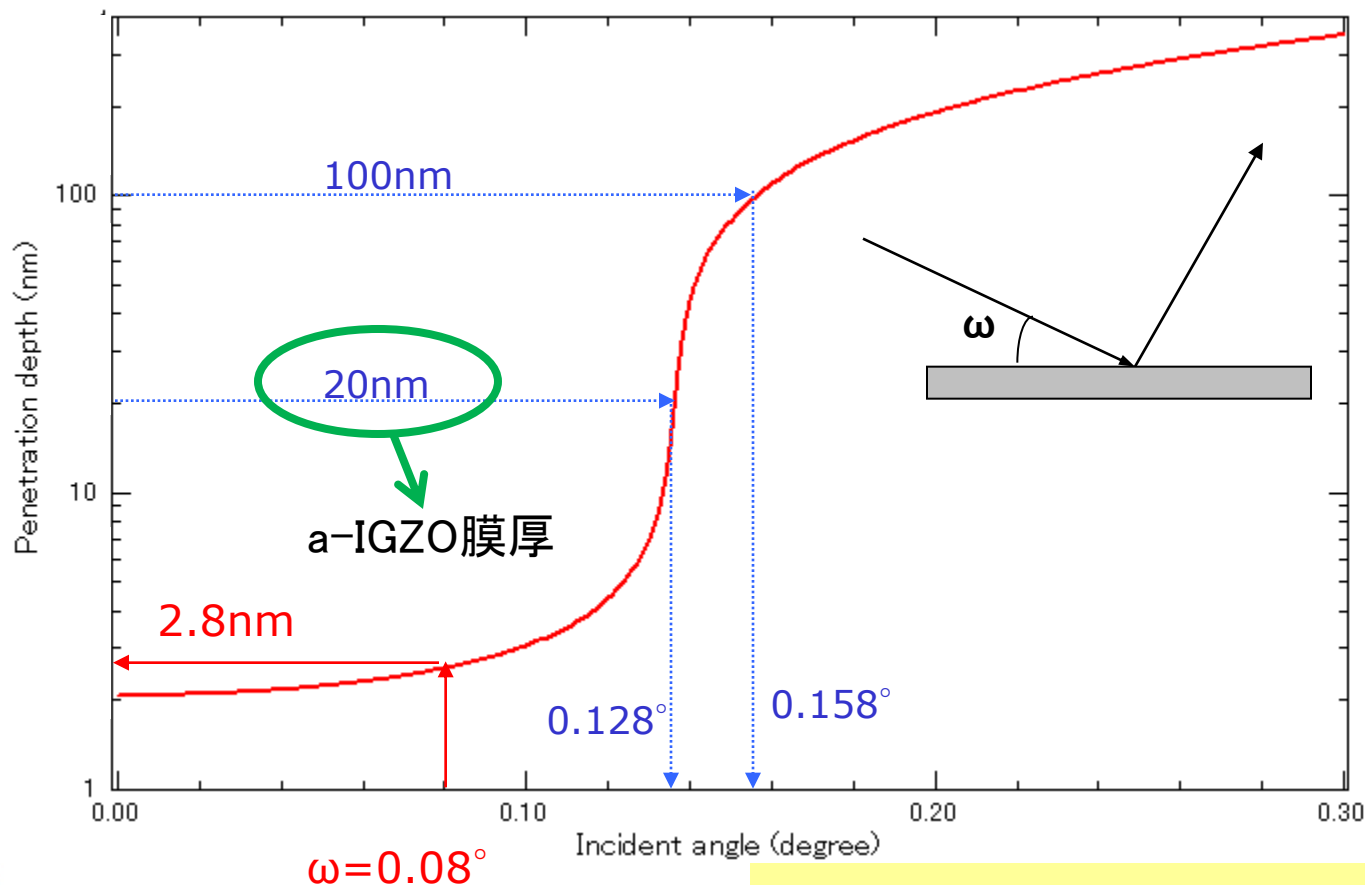
電子顕微鏡 = 微小領域の構造; X線小角散乱 = 広範囲の平均構造



BL46XU

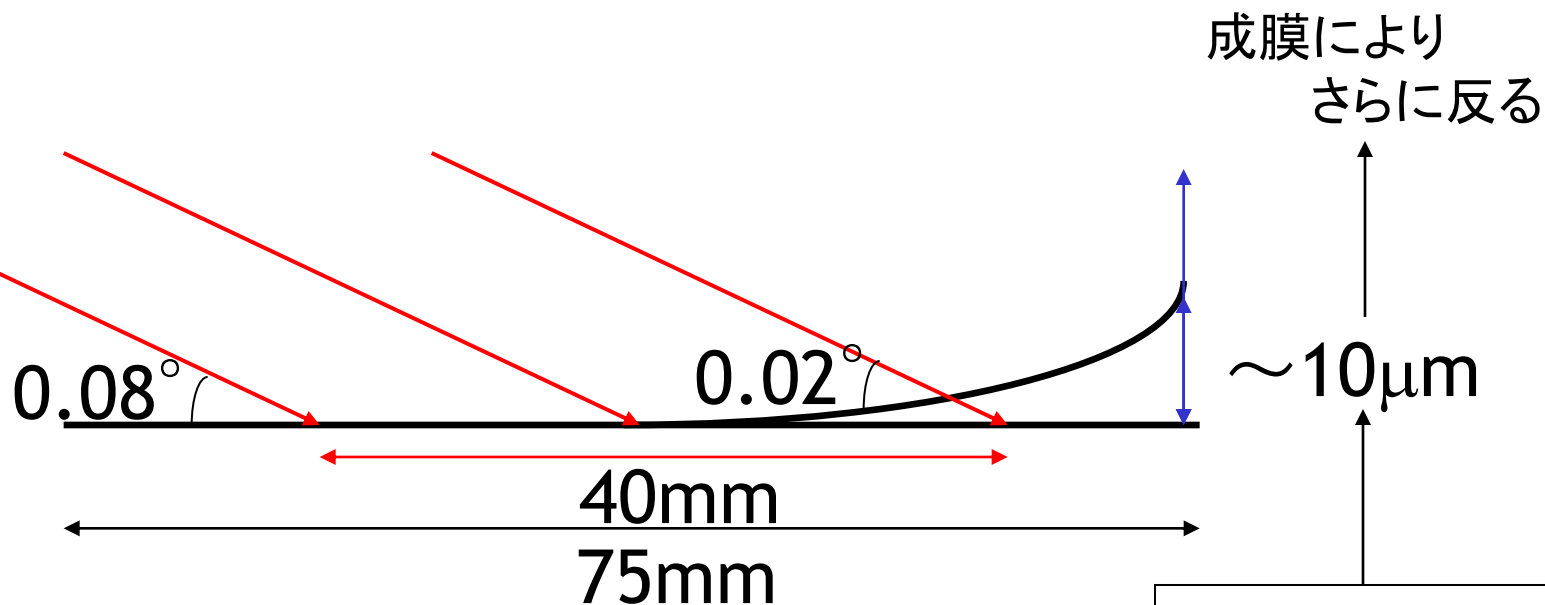
# GI (Grazing Incidence: 微小角入射) 配置

$E=20\text{keV}$   $\rho=6.0\text{g/cc}$  の場合の侵入深さ



全反射臨界角近傍で入射角を制御することで  
分析深さを制御可能  
⇒ 基板の影響を抑えることができる。

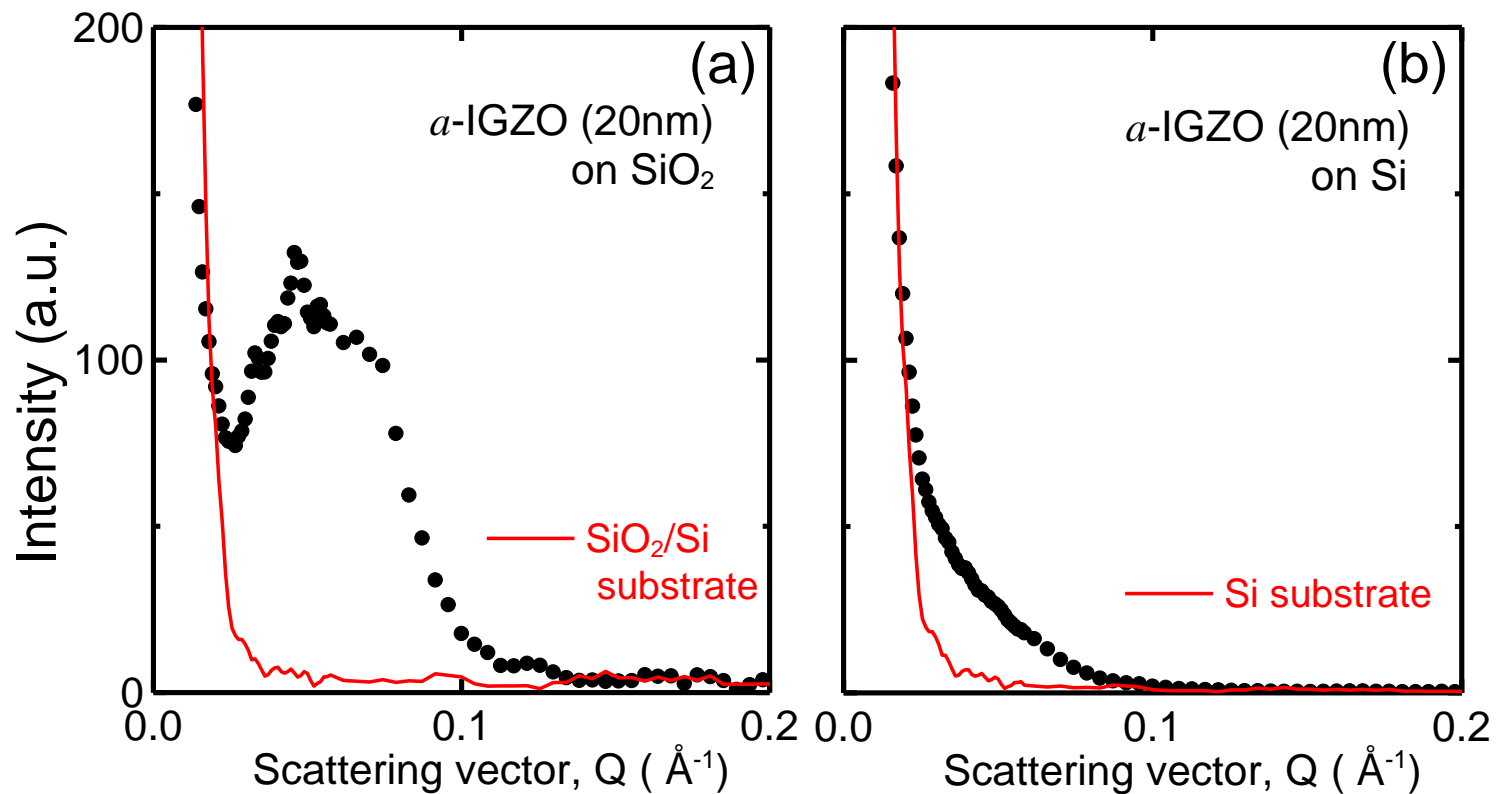
# GI配置における基板の反りの影響



φ3" Siウエハ  
(340 $\mu\text{m}$ 厚)では  
±数10 $\mu\text{m}$ の反りあり

基板面の反り量平均**0.3 $\mu\text{m}$** (best**0.09 $\mu\text{m}$** )  
かつ、成膜による反りが無いように**厚さ5mm**の  
Si基板を用意

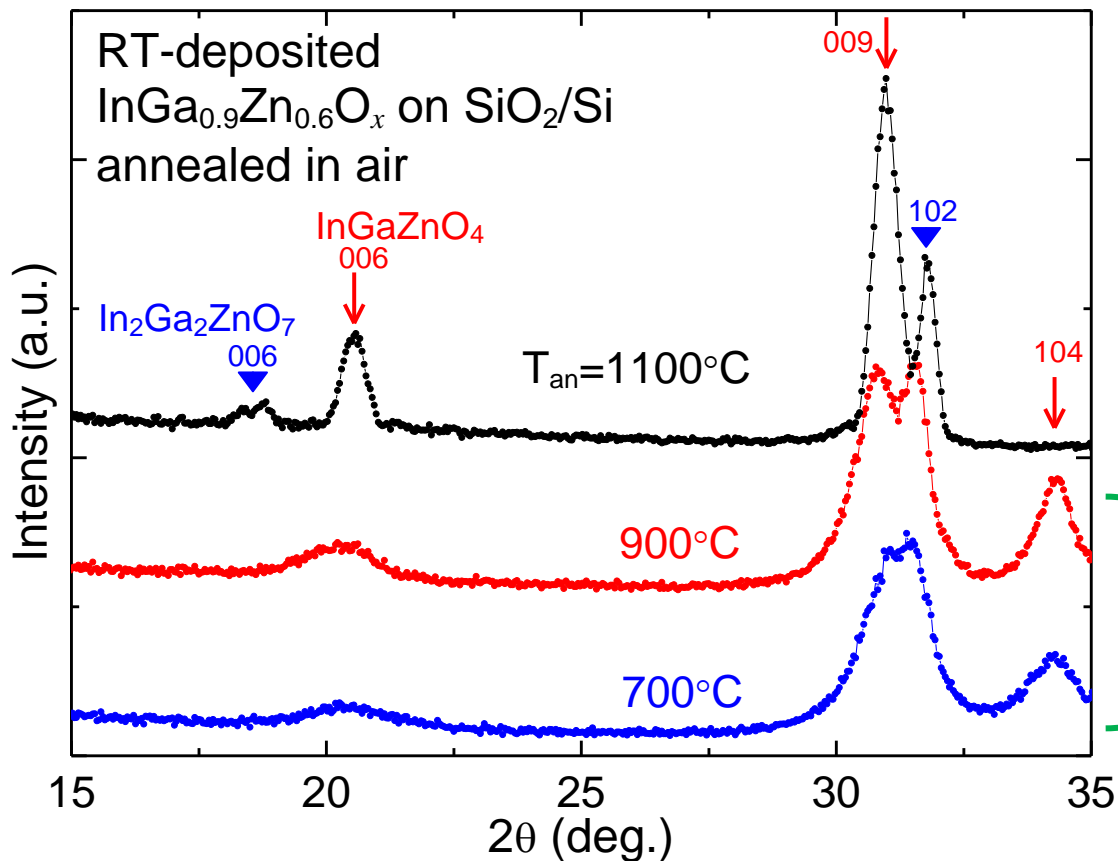
# a-IGZO膜のGISAXS 測定結果



- Obvious Scattering Intensity at  $Q \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$   
 = presence of density distribution (order of 10 nm)  
 = granular structure or compositional fluctuation ?

# 粒構造か？組成揺らぎか？

- Film composition : Zn-poor  $\text{InGa}_{0.9}\text{Zn}_{0.6}\text{O}_x$  (In/Ga/Zn = 1 / 0.9 / 0.6)
  - No intermediate crystalline phase between  $\text{InGaZnO}_4$  (1 / 1 / 1) and  $\text{InGaZn}_{0.5}\text{O}_{3.5}$  (1 / 1 / 0.5)



- In amorphous state, intermediate composition or phase separation ?



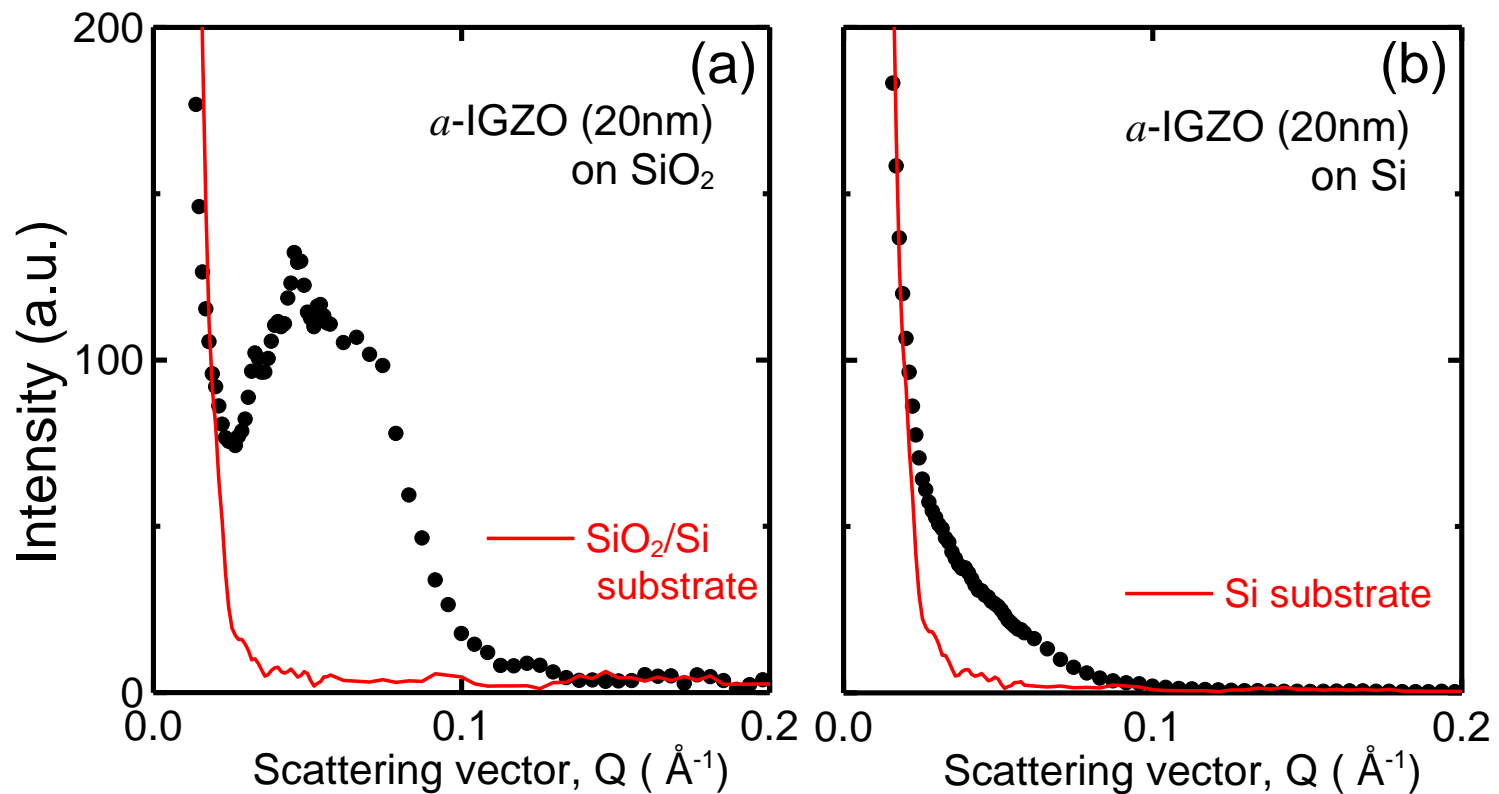
Crystallizing to confirm this

non-equilibrium intermediate phase at low temperatures



no compositional fluctuation

# a-IGZO膜のGISAXS 測定結果



- Obvious Scattering Intensity at  $Q \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1}$   
 = distribution of mass-density  
 = granular structure ~~or compositional fluctuation~~

放射光利用事例(2)

# X線吸収微細構造 (XAFS)

2006A0202 (BL19B2)

# アモルファス物質の Å スケール構造の評価法

## (1) XAFS (X線吸収微細構造)

- ・ 特定元素種 (In, Ga, Zn) の局所構造 (結合距離、配位数) に関する知見
- ・ Short Range Order の構造情報が得られる

## (2) XS (X線散乱)

- ・ 元素種に依存せず測定が可能
- ・ 元素種の判別が不能
- ・ Mid Range Order の構造情報が得られる

⇒ 2手法を併用してアモルファスIGZO膜の構造を評価



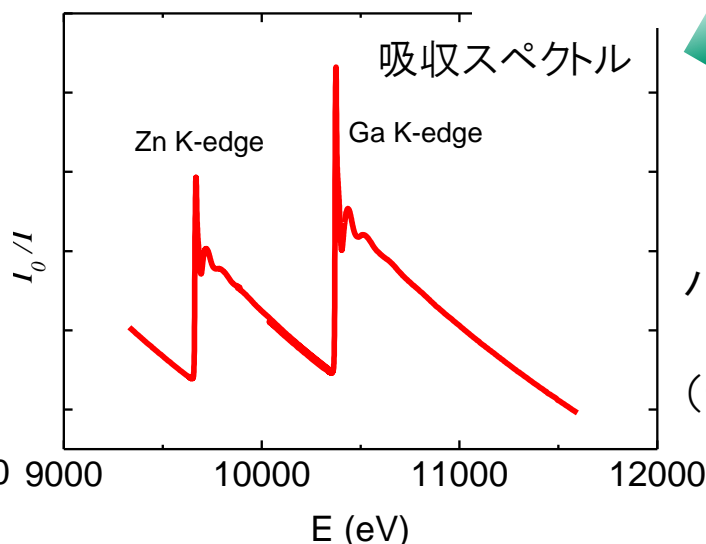
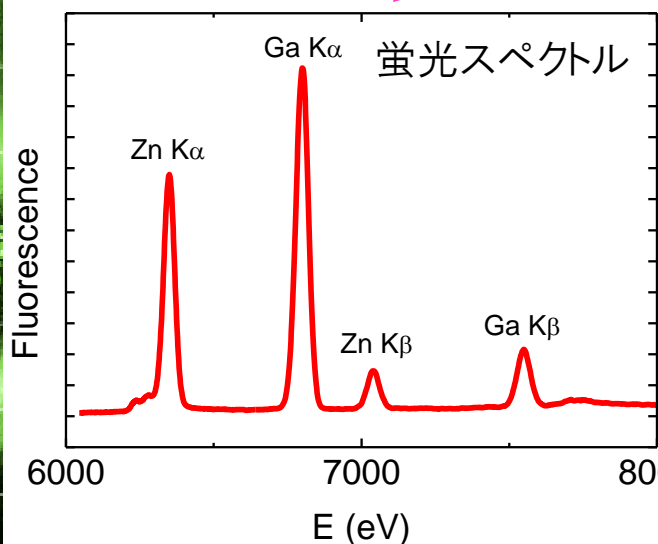
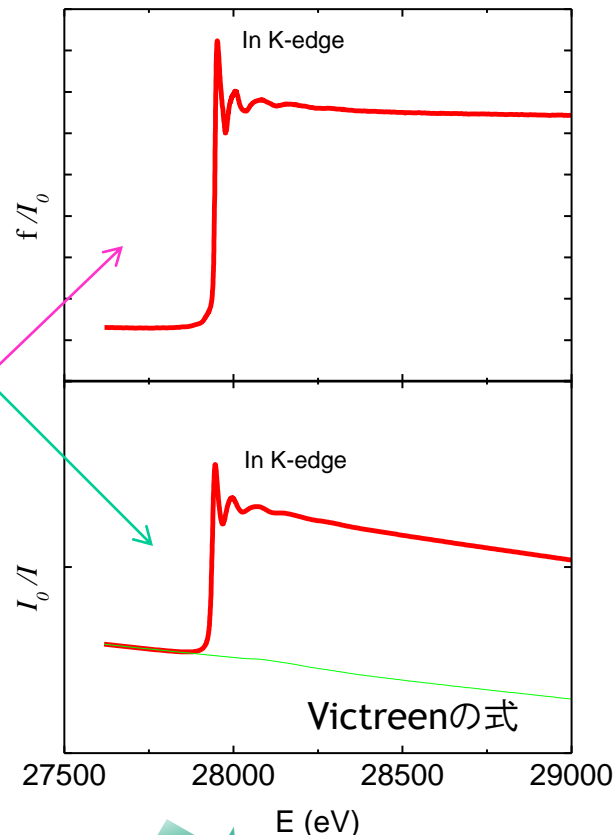
# XAFS実験方法の選択

## (1)透過法

- 測定バックグラウンドを既知の式でフィット可能
- × 基板上薄膜の測定不可能
- × 試料の量が(粉末で)数mg必要

## (2)蛍光法

- × バックグラウンドのフィッティングが困難
- 基板上薄膜の測定可能(膜厚数10nmでOK)
- × Ga,Zn等の隣り合った元素の測定が困難

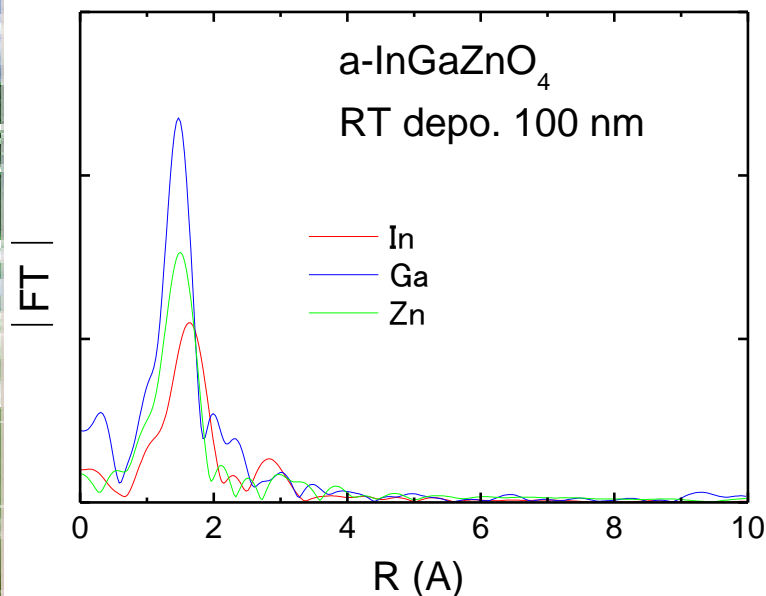


**透過法を選択**

パイロリティックグラファイト  
基板上の薄膜を剥離  
(テープ剥離+多少掻きとり)

**BN希釈ペレット** P. 24

# XAFS解析結果



## a-IGZOではIn周りのO欠陥が顕著

ただし、Choらの報告では  
 蛍光XAFSの解析から  
 CN(In-O) = 5.9, CN(Ga-O) = 4.9 と算出

⇒我々の結果と異なる(かなり理想値に近い)  
 Cho et al., Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 112112.

サンプルの質の違いか？  
 測定法(あるいは解析法)の違いか？

	<i>a</i> -IGZO		crystalline InGaZnO <sub>4</sub>		ideal*	
	CN	<i>r</i> (Å)	CN	<i>r</i> (Å)	CN	<i>r</i> (Å)
In-O	4.6	2.14	6.0	2.18	6	2.18
Ga-O	4.3	1.87	4.5	1.88	4	1.93
					1	2.27
Zn-O	4.3	2.01	4.1	1.99	4	1.93
					1	2.27

\* calculated from the crystal structure data of an InGaZnO<sub>4</sub> single crystal.



放射光利用事例(3)

# 微小角入射X線散乱 (GIXS) 透過配置X線散乱

2006B0147 (BL46XU)

2007A1457 (BL19B2)

2007B1809 (BL19B2)

# アモルファス物質の Å スケール構造の評価法

## (1) XAFS (X線吸収微細構造)

- ・ 特定元素種 (In, Ga, Zn) の局所構造 (結合距離、配位数) に関する知見
- ・ Short Range Order の構造情報が得られる

## (2) XS (X線散乱)

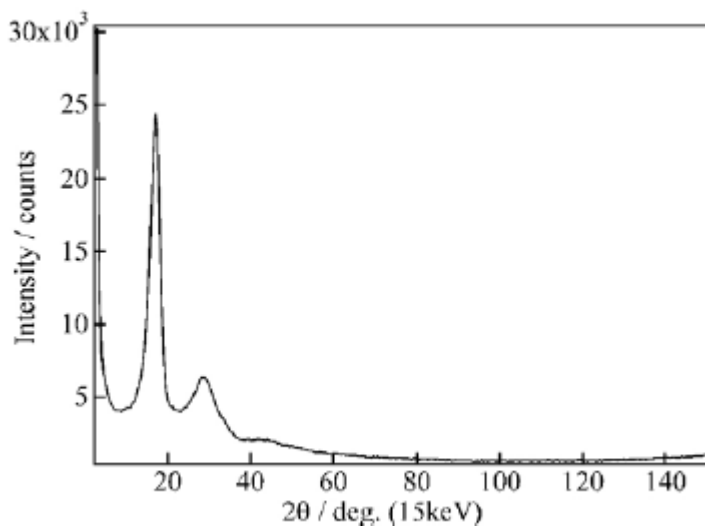
- ・ 元素種に依存せず測定が可能
- ・ 元素種の判別が不能
- ・ Mid Range Order の構造情報が得られる

⇒ 2手法を併用してアモルファスIGZO膜の構造を評価

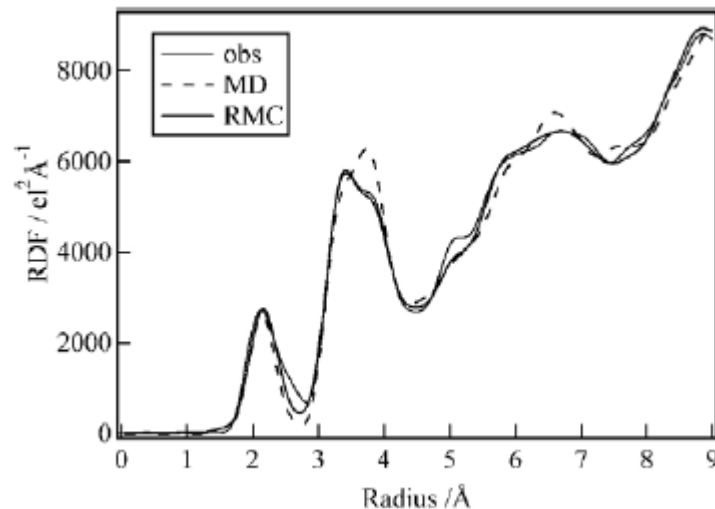
# GIXSによるアモルファス膜の先行研究

## • アモルファスIZO膜のGIXS

Utsuno et al., Thin Solid Films 496 (2006) 95.



測定結果@BL19B2



動径分布解析結果  
約6 Åくらいまで構造が見えている

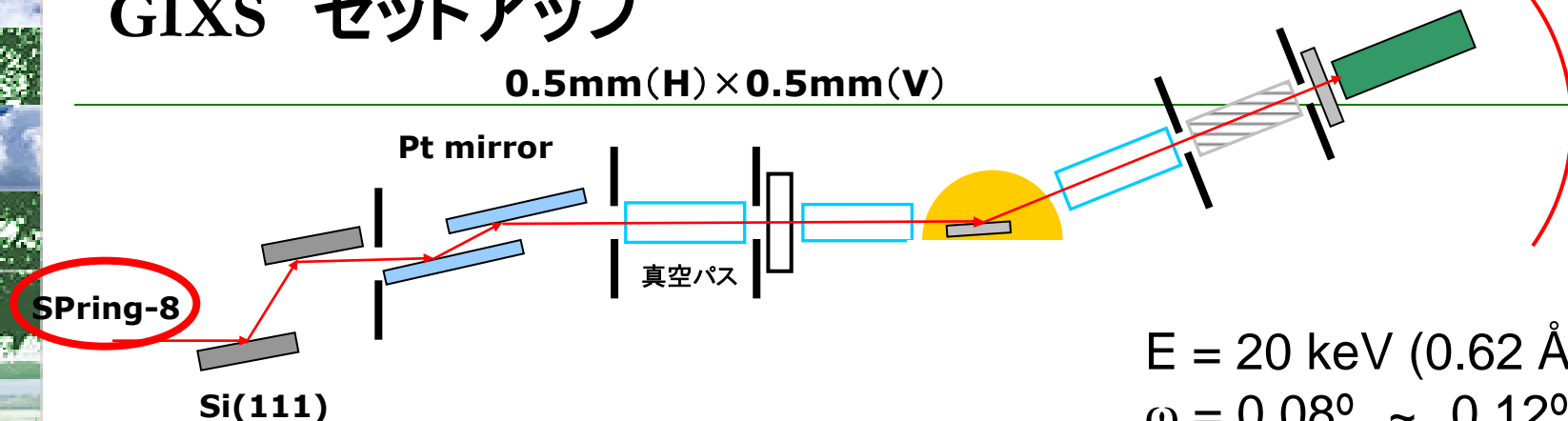
薄膜の短・中距離構造を高感度にdetectできる



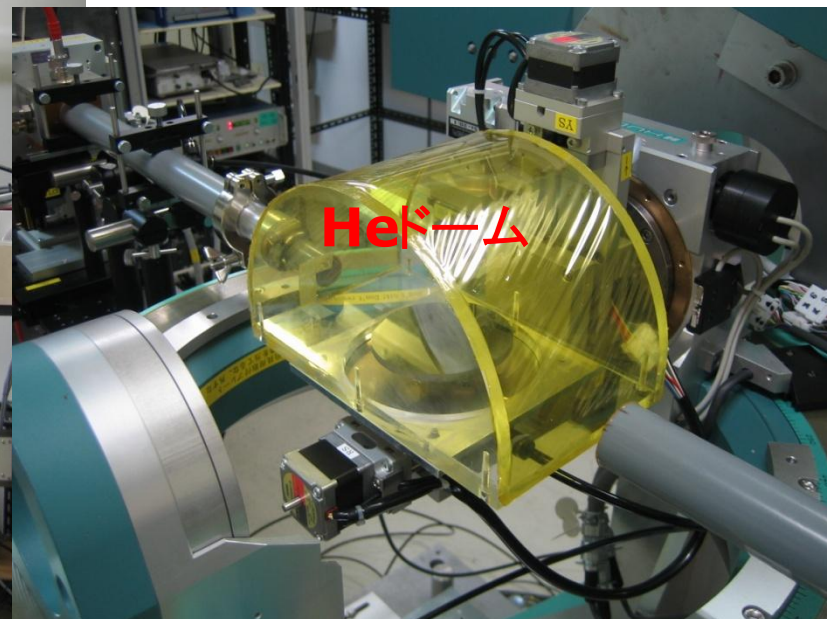
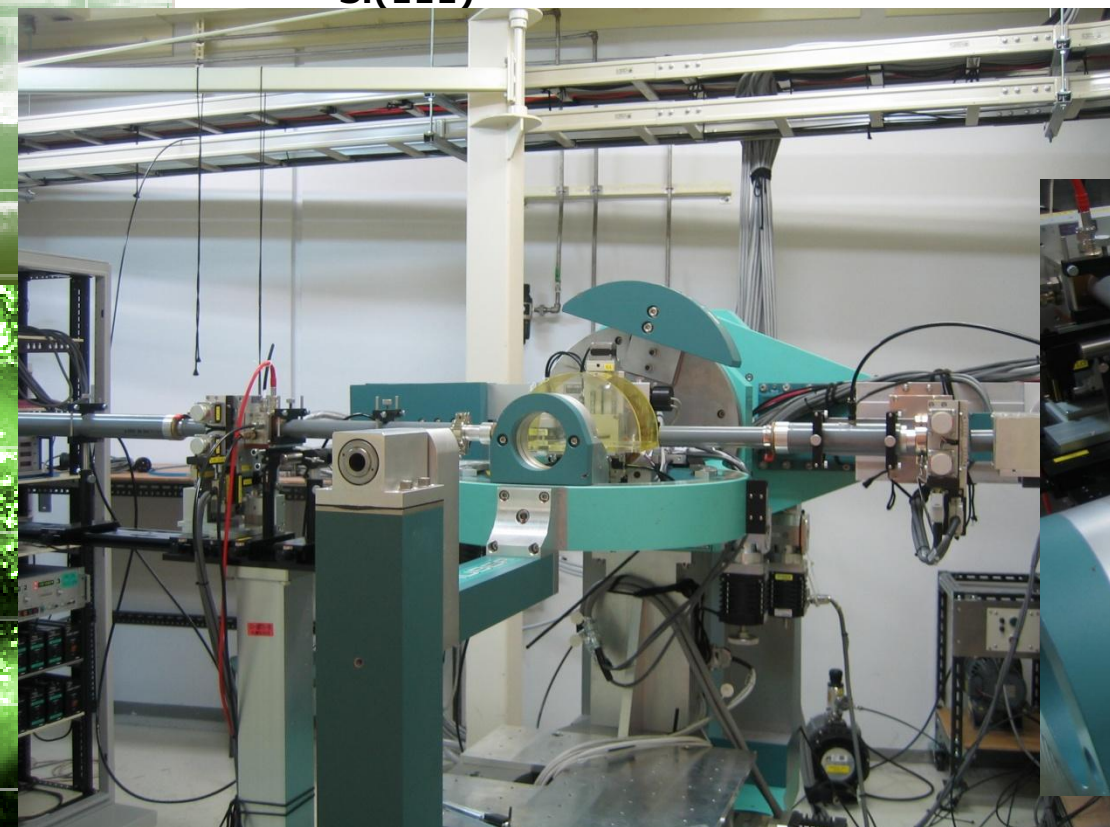
我々のa-IGZO膜でもトライ

# GIXS セットアップ

0.5mm(H) × 0.5mm(V)

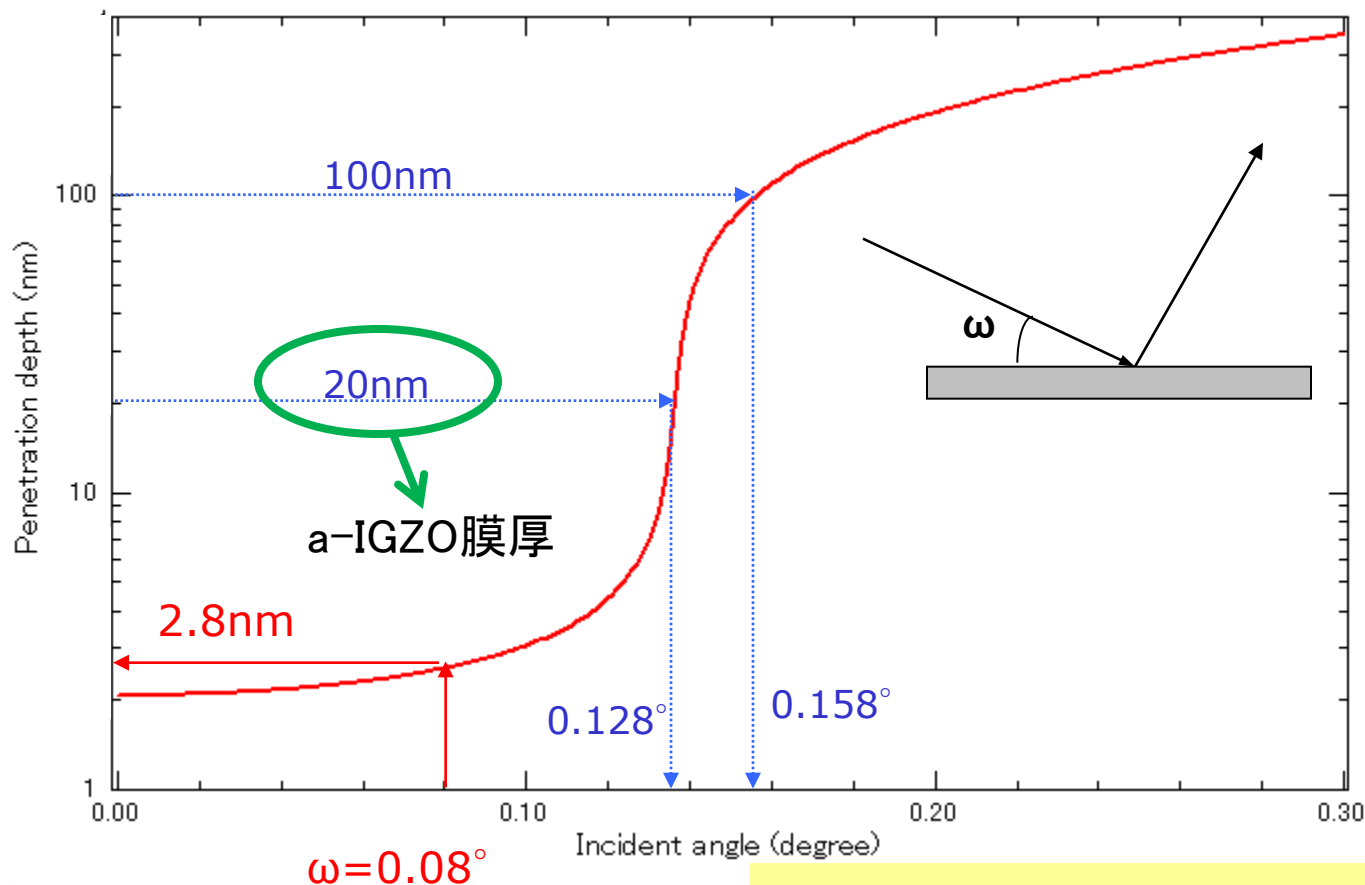


$E = 20 \text{ keV} (0.62 \text{ \AA})$   
 $\omega = 0.08^\circ \sim 0.12^\circ$   
 $2\theta = 3^\circ \sim 123^\circ$



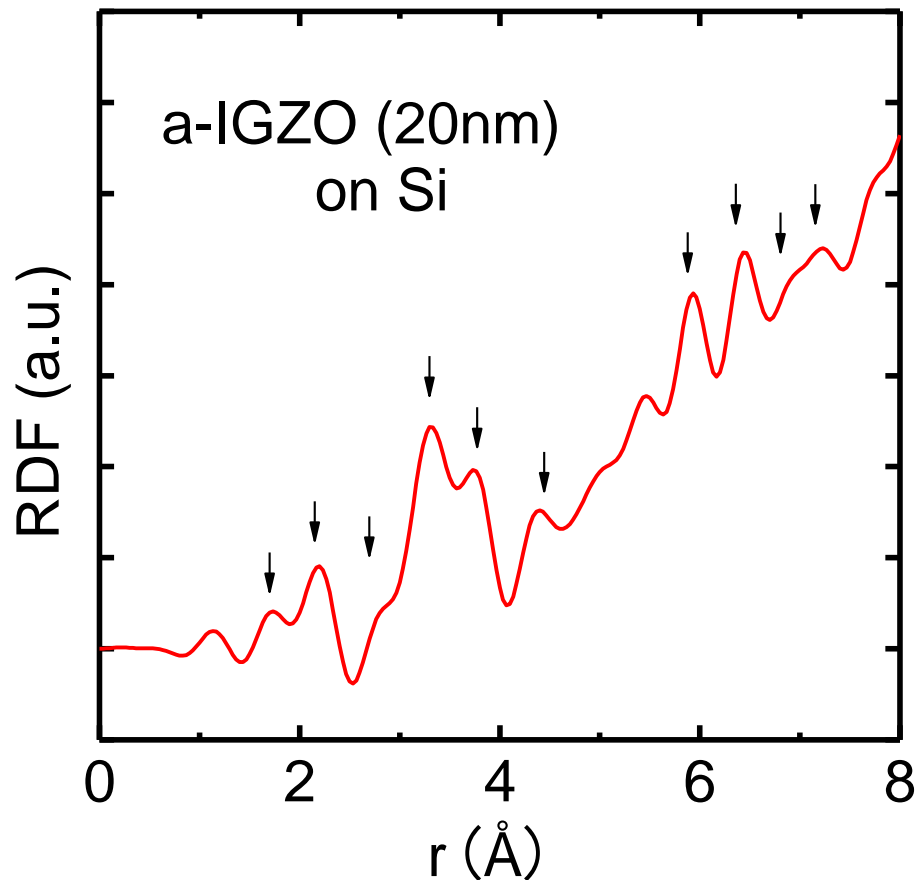
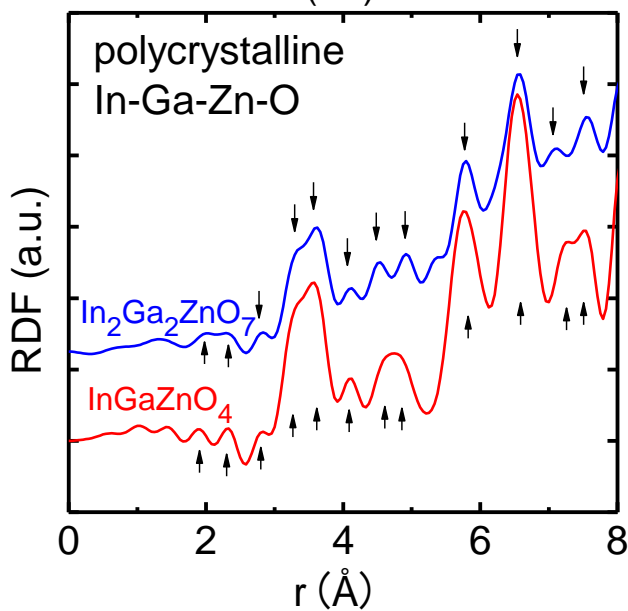
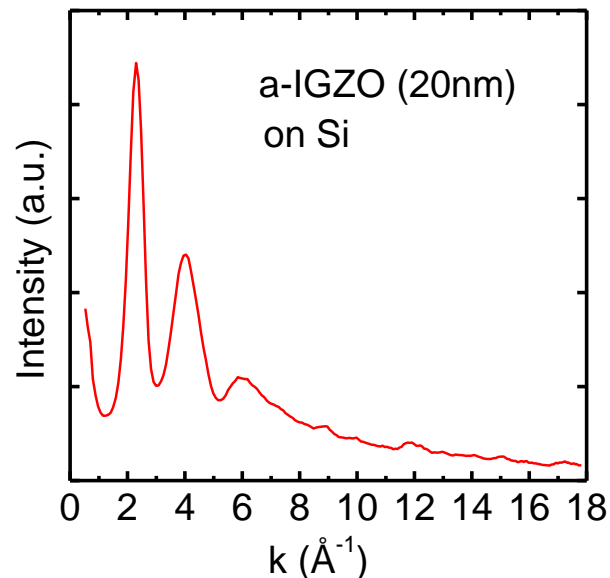
# GI (Grazing Incidence: 微小角入射) 配置

$E=20\text{keV}$   $\rho=6.0\text{g/cc}$  の場合の侵入深さ



全反射臨界角近傍で入射角を制御することで  
分析深さを制御可能  
⇒ 基板の影響を抑えることができる。

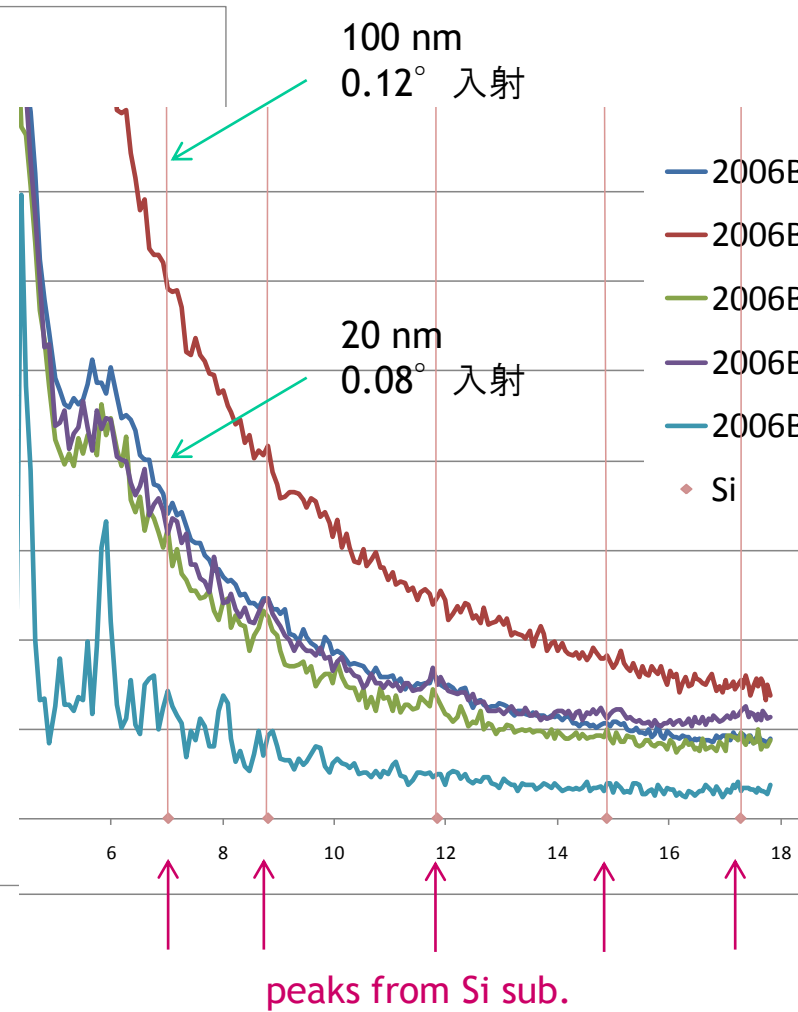
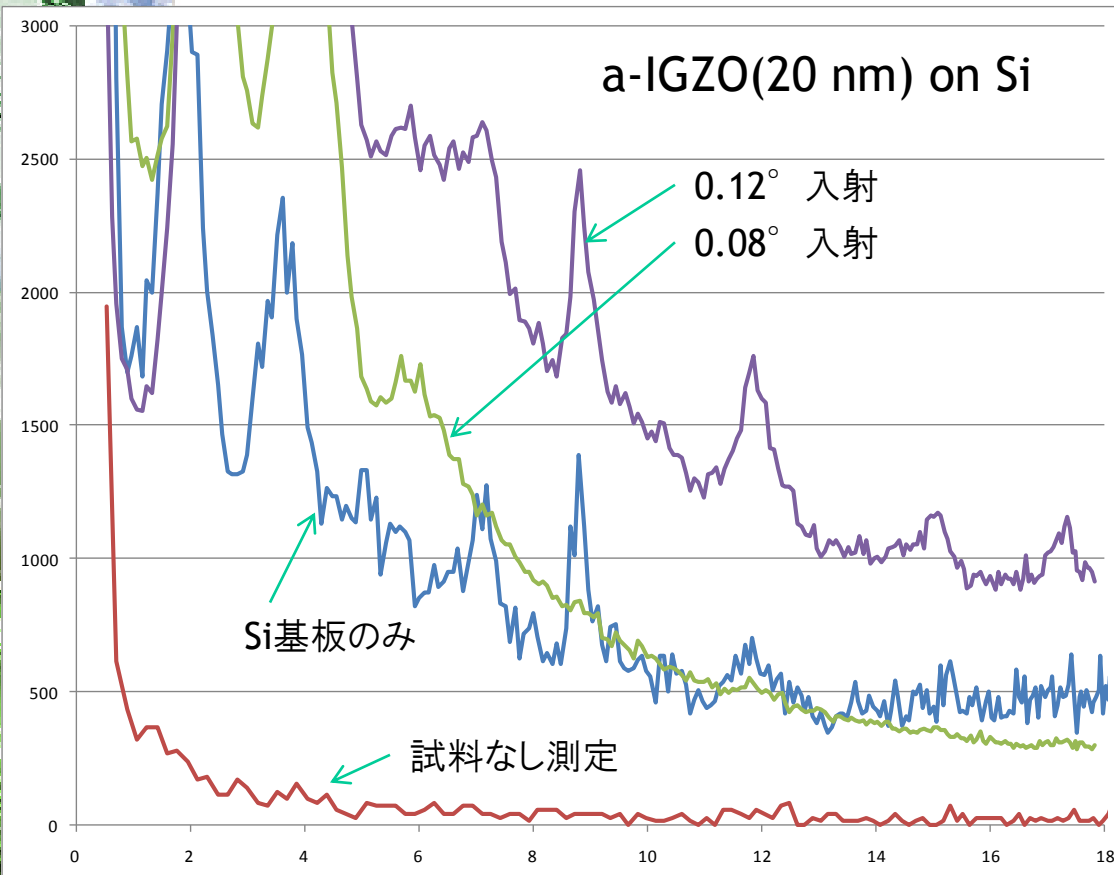
# 測定結果と動径分布関数解析結果



- ・比較的長い距離まで秩序性を有する( $\sim 8\text{\AA}$ )
- ・結晶に近い構造

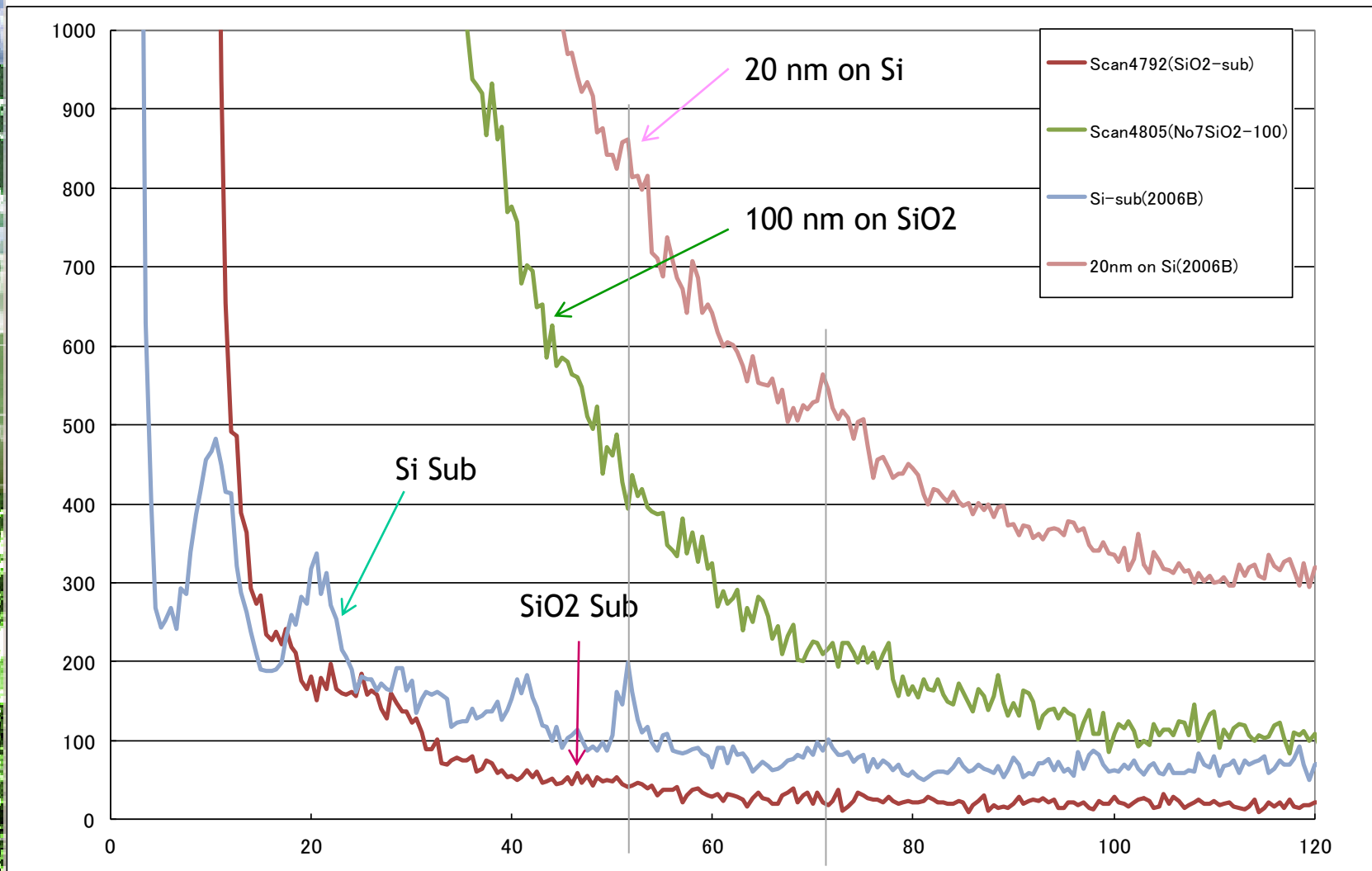


# 解析結果の見直し



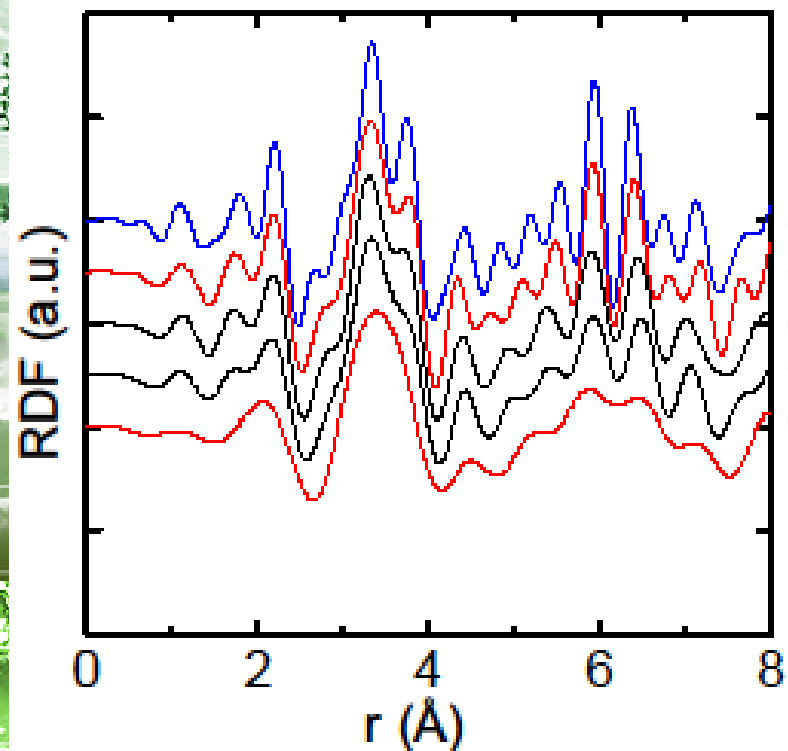
GI配置で基板の影響は排除したはずだが、Si基板の成分が乗っている P.32

# SiO<sub>2</sub>基板上a-IGZO膜の場合

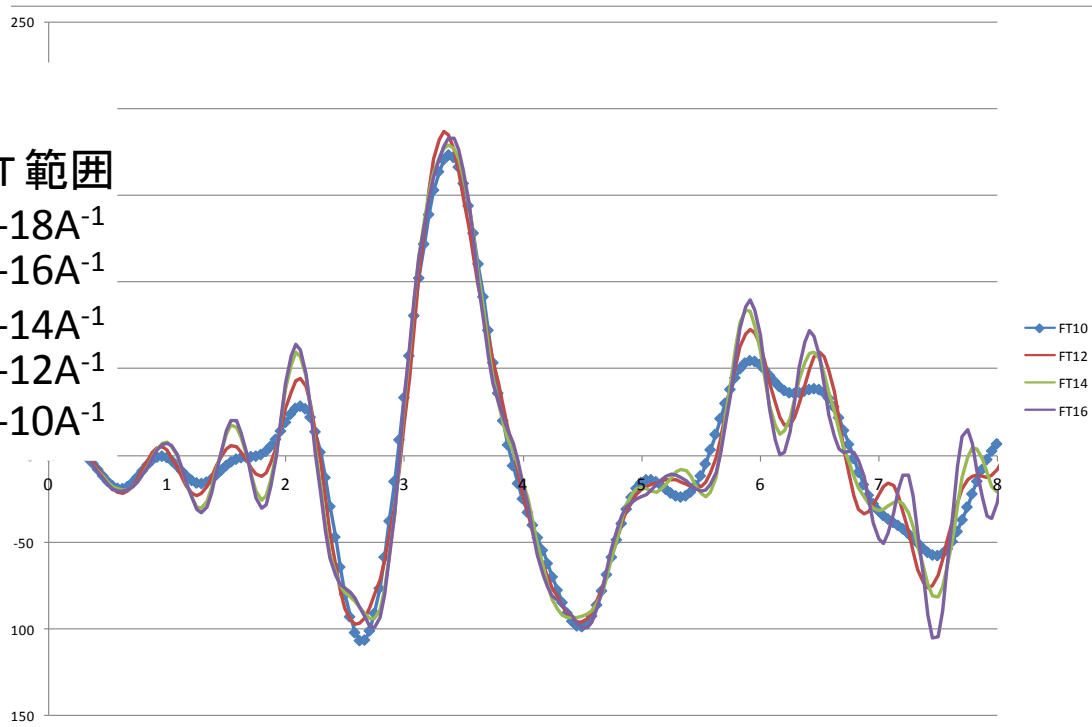


SiO<sub>2</sub>基板上a-IGZO膜はSiO<sub>2</sub>基板の影響は無いように見える

# FTチェック



GIXS IGZO 20 nm on Si, 2006B, FT check



GIXS IGZO 100 nm on SiO<sub>2</sub>, 2007B, FT check

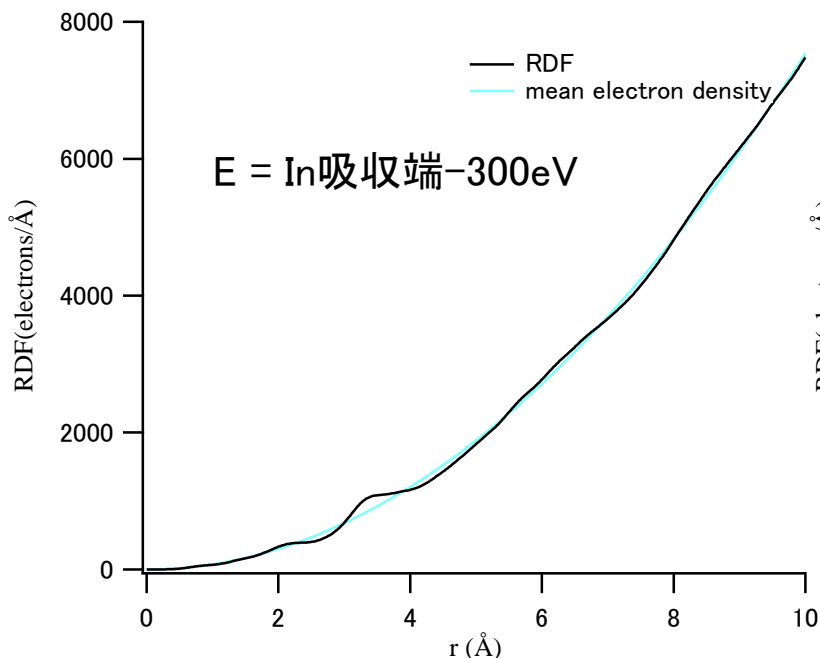
Si基板上、SiO<sub>2</sub>基板上共にFT範囲を広げると、6 Å 付近の構造が明瞭になる  
 → 基板の影響はないと言い切れるのか？

自信を持ってデータを提示するためには  
 もっとシビアに条件出し(全反射etc.)をしておくべきだった!

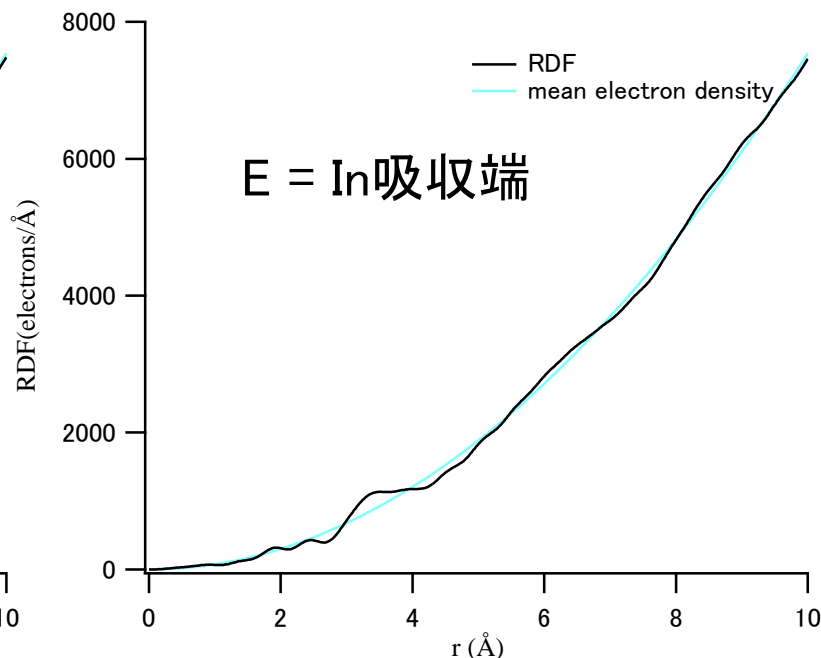
# 透過配置XS

パイロリティックグラファイト基板にa-IGZO膜を成膜

テープ剥離(グラファイトが混入しないように)⇒エタノール+水で洗浄  
 キャピラリーに充填し、大型デバイシェラーカメラを用いて測定



構造が明瞭に現れない  
 GIXSほど感度良くない



異常分散で感度upを狙う →  
 若干感度が上がるがGIXSほどではない

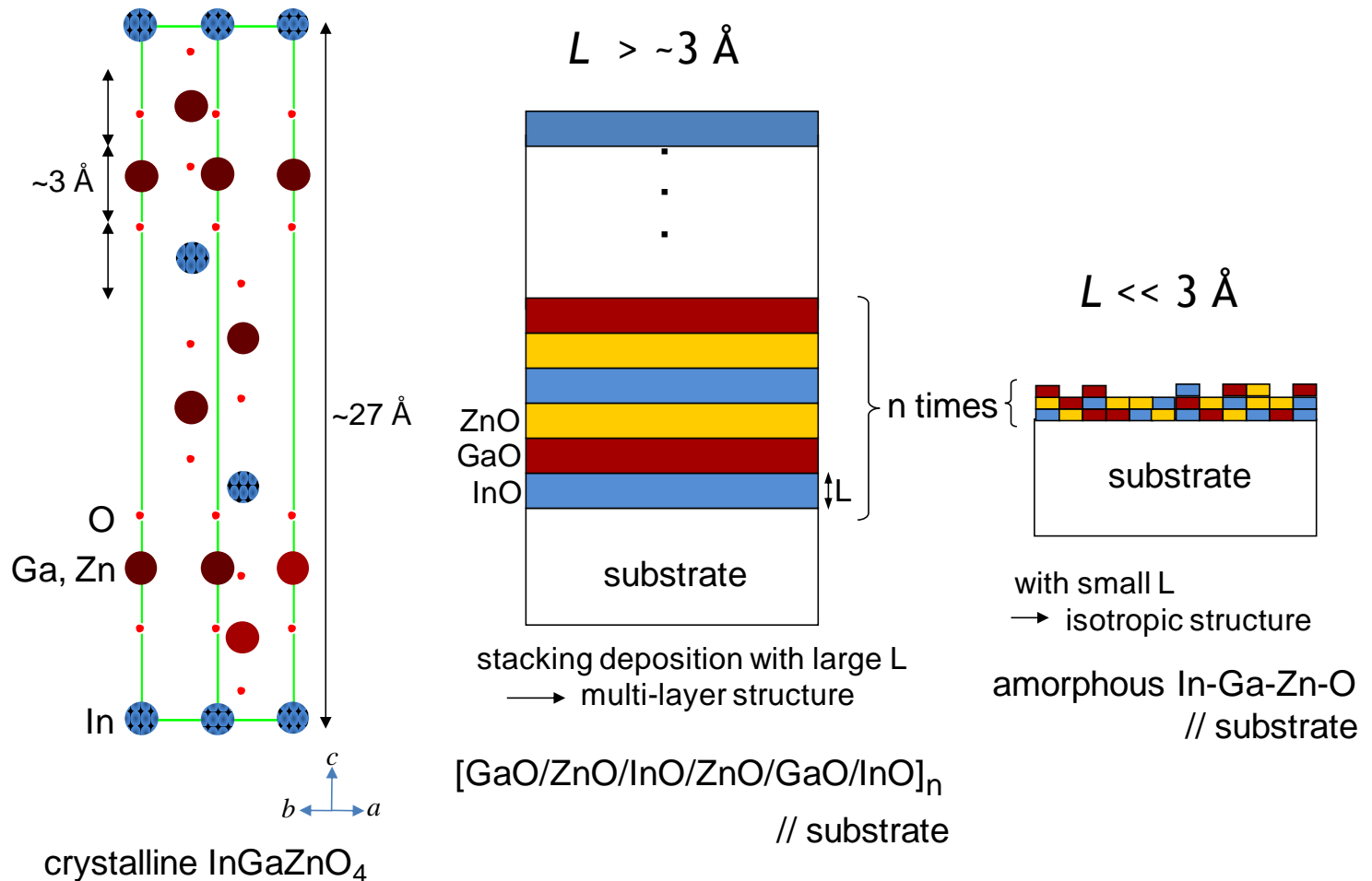
しっかり条件を出せば、GIXSは強力なツールになる(はず)

参考事例(実験室系)

# アモルファス人工格子膜の 逆格子空間マッピング測定

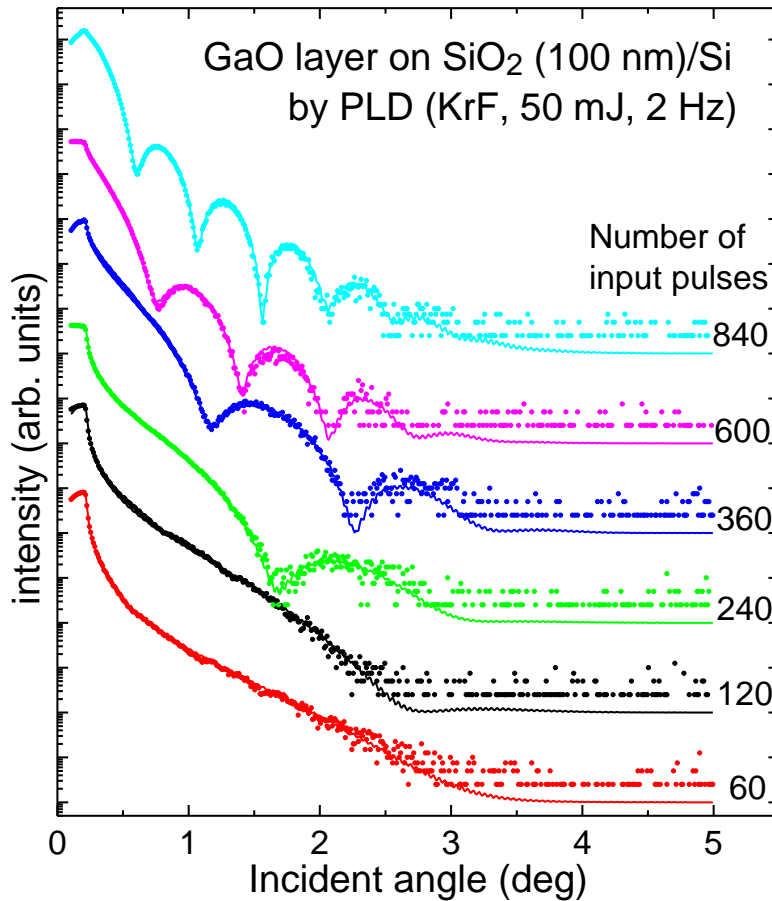
# a-InO-GaO-ZnO multilayered films

- artificial lattice imitating crystalline  $\text{InGaZnO}_4$

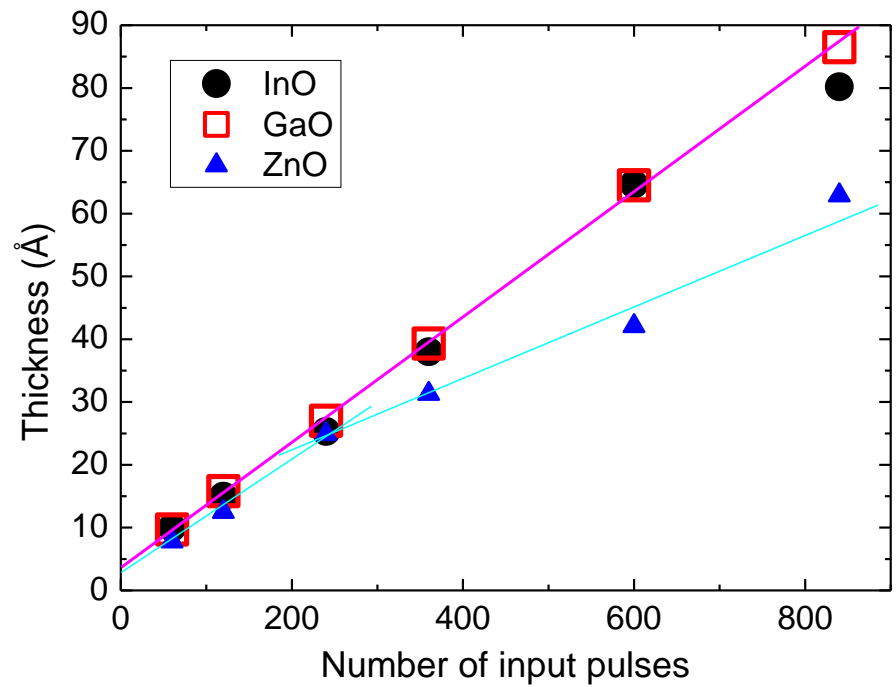


# 各構成層の成膜レート出し

- ・Pulsed Laser Deposition (PLD)法
- ・インプットパルス数で膜厚制御

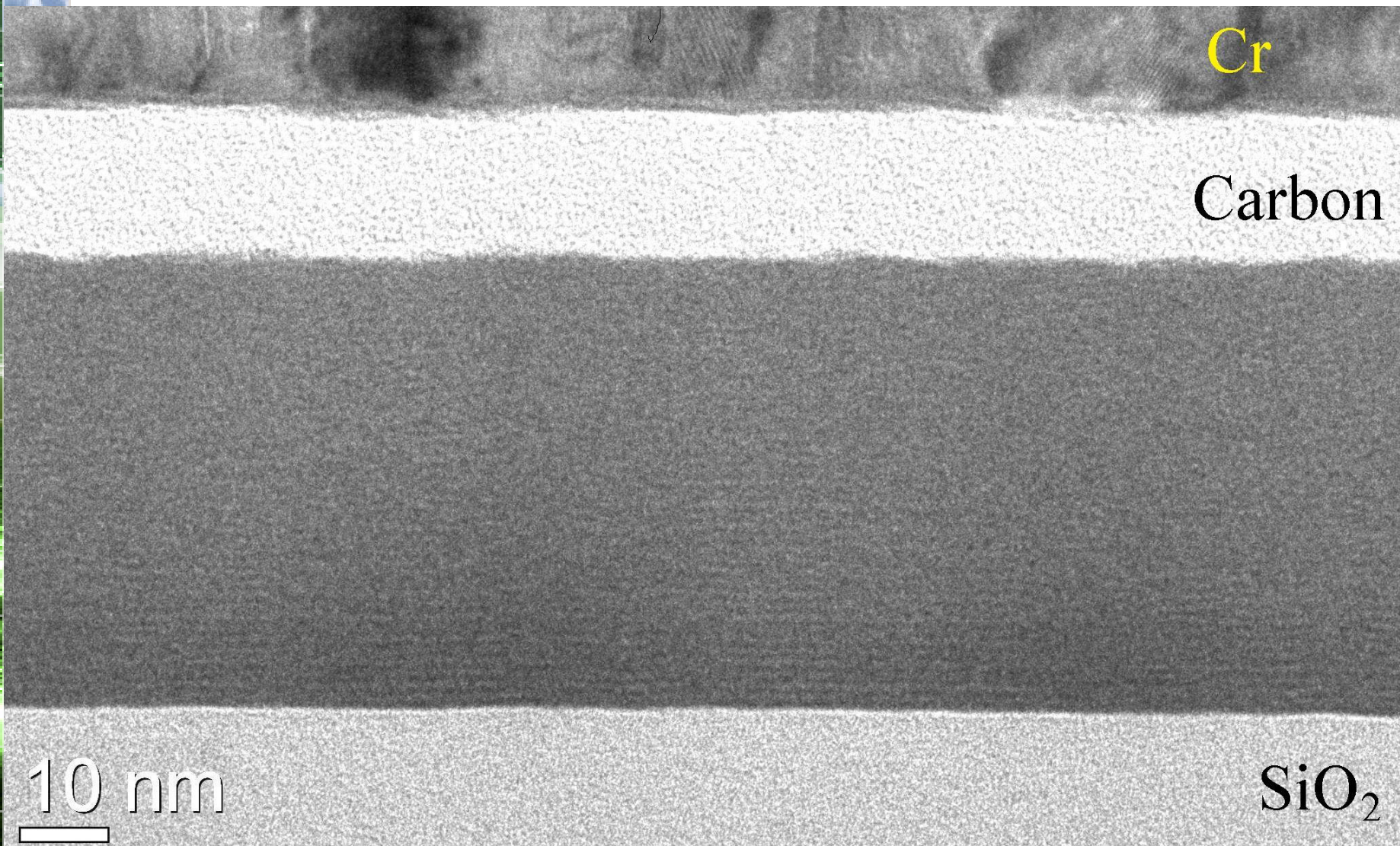


X線反射率(XRR)測定により  
膜厚を評価



ZnO膜の直線からのずれは  
厚くなることにより結晶化するためか？ P. 38

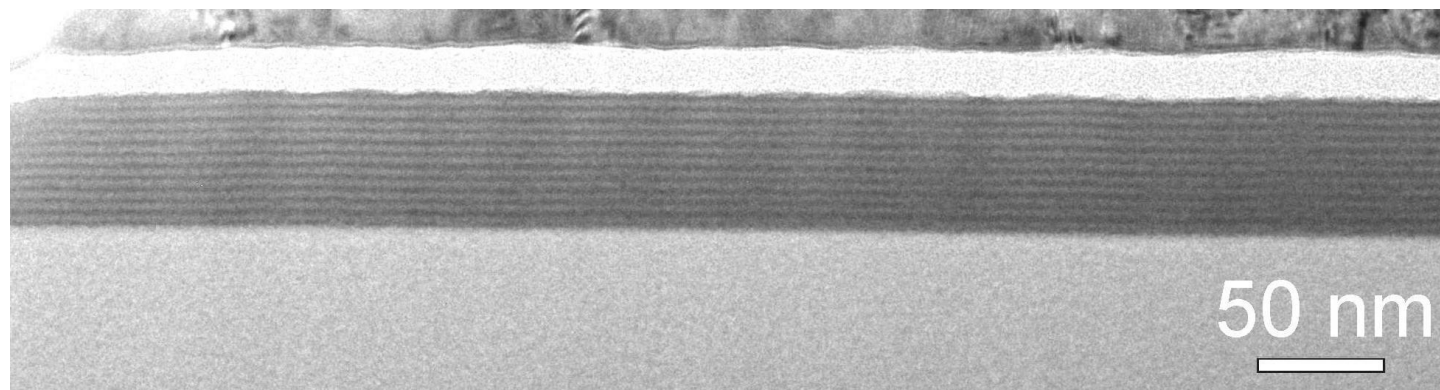
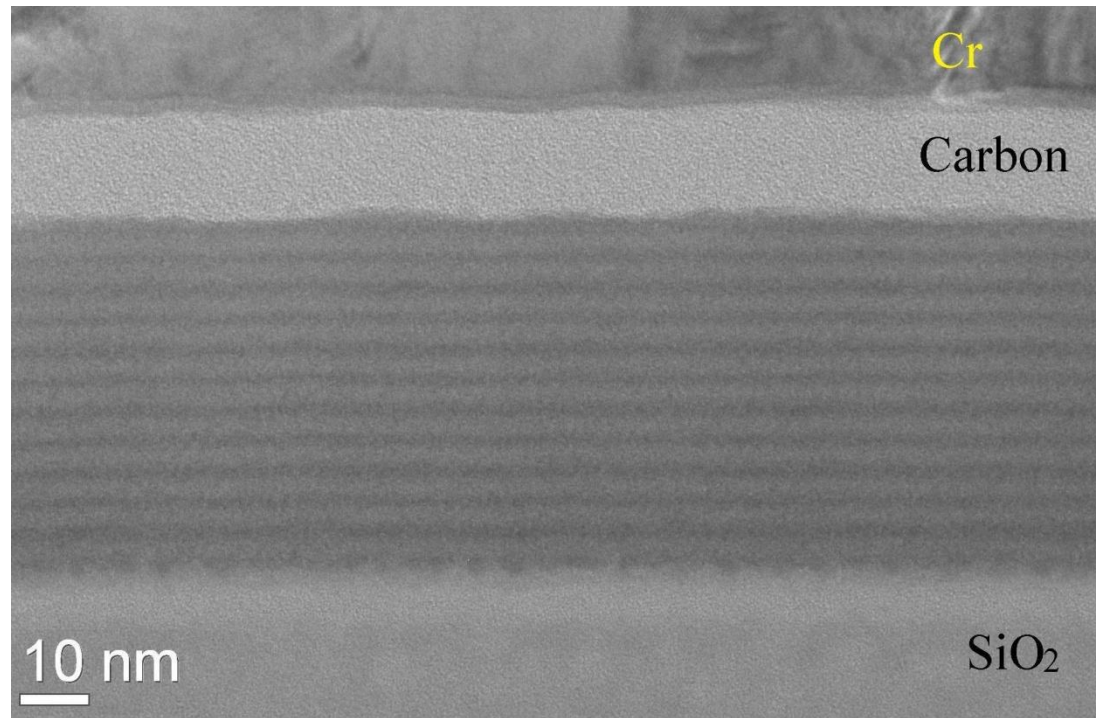
# a-InO-GaO-ZnO multilayer ( $L = 4.5 \text{ \AA}$ ): TEM





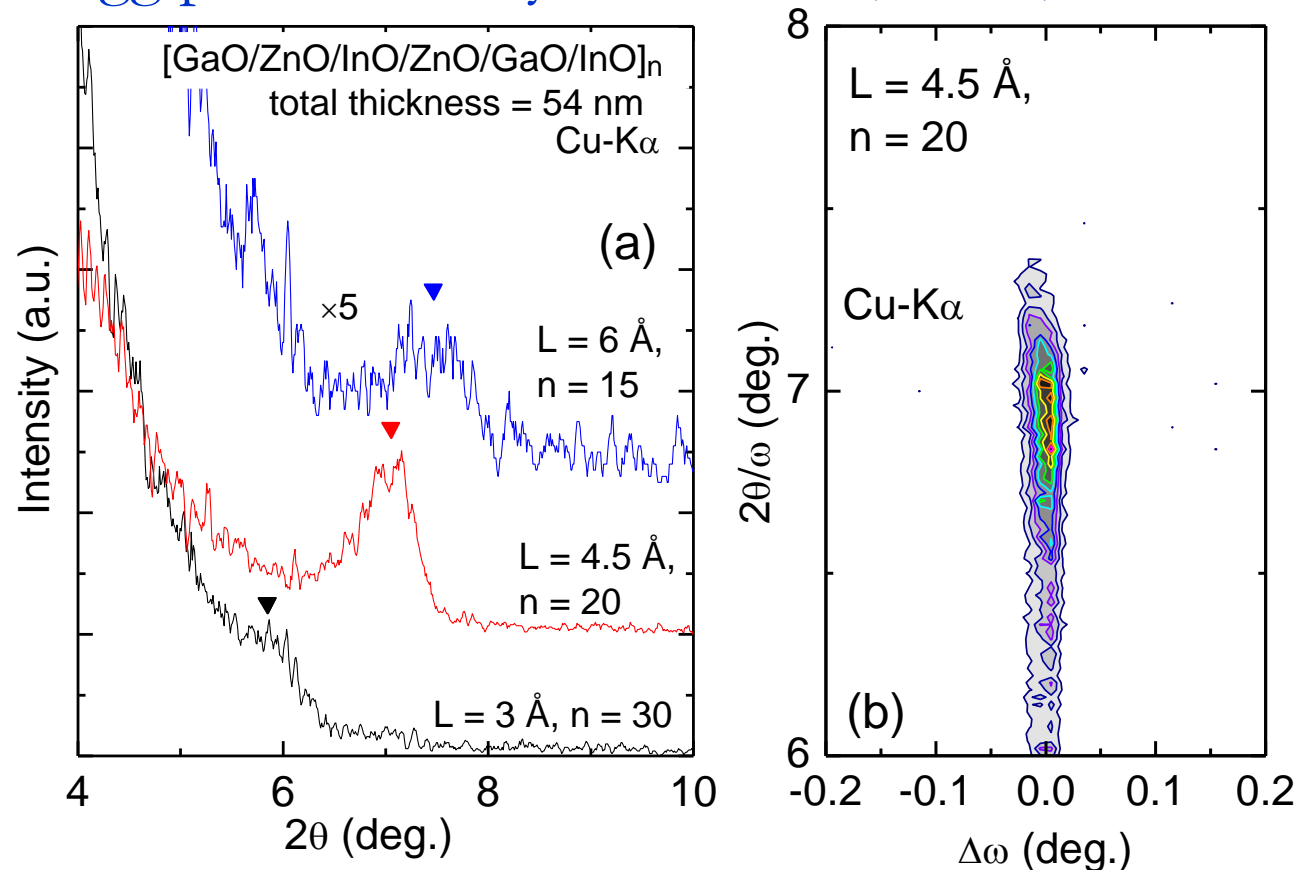
# a-InO-GaO-ZnO multilayer (L = 15 Å): TEM

- periodic multilayered structure



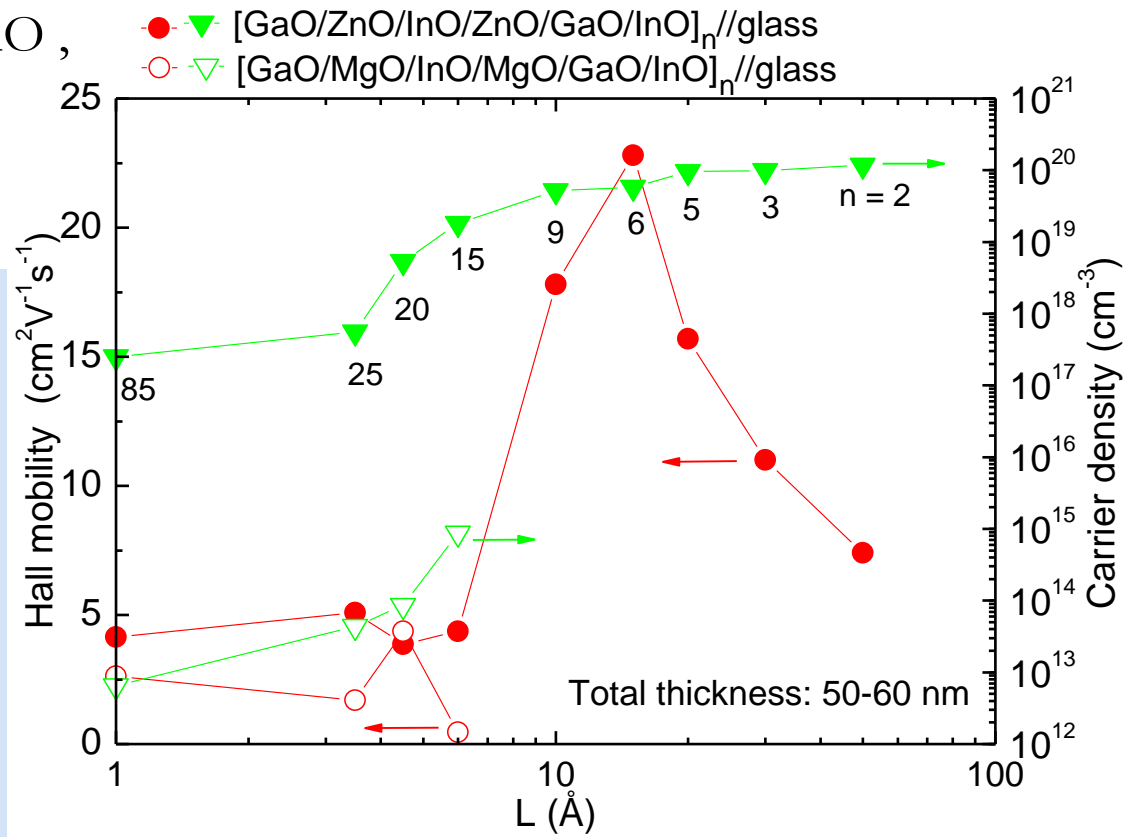
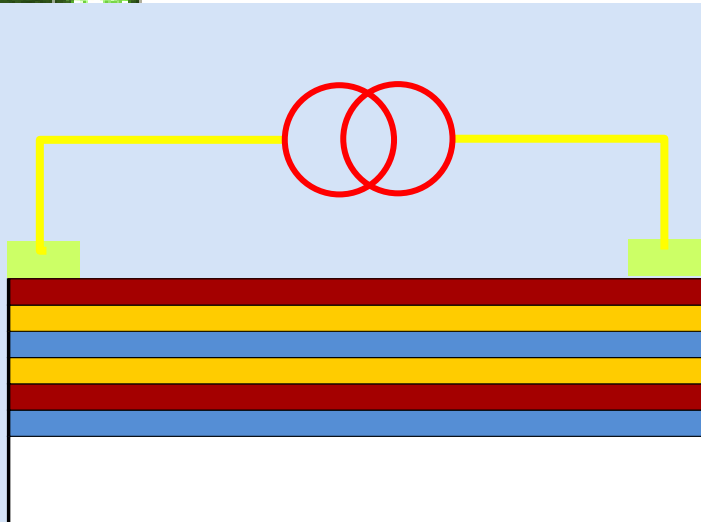
# a-InO-GaO-ZnO multilayer : XRD

- XRD peaks at low angles  
 assigned to the Bragg peaks of the stacking period
- No Bragg peak from crystalline InO, GaO, or ZnO

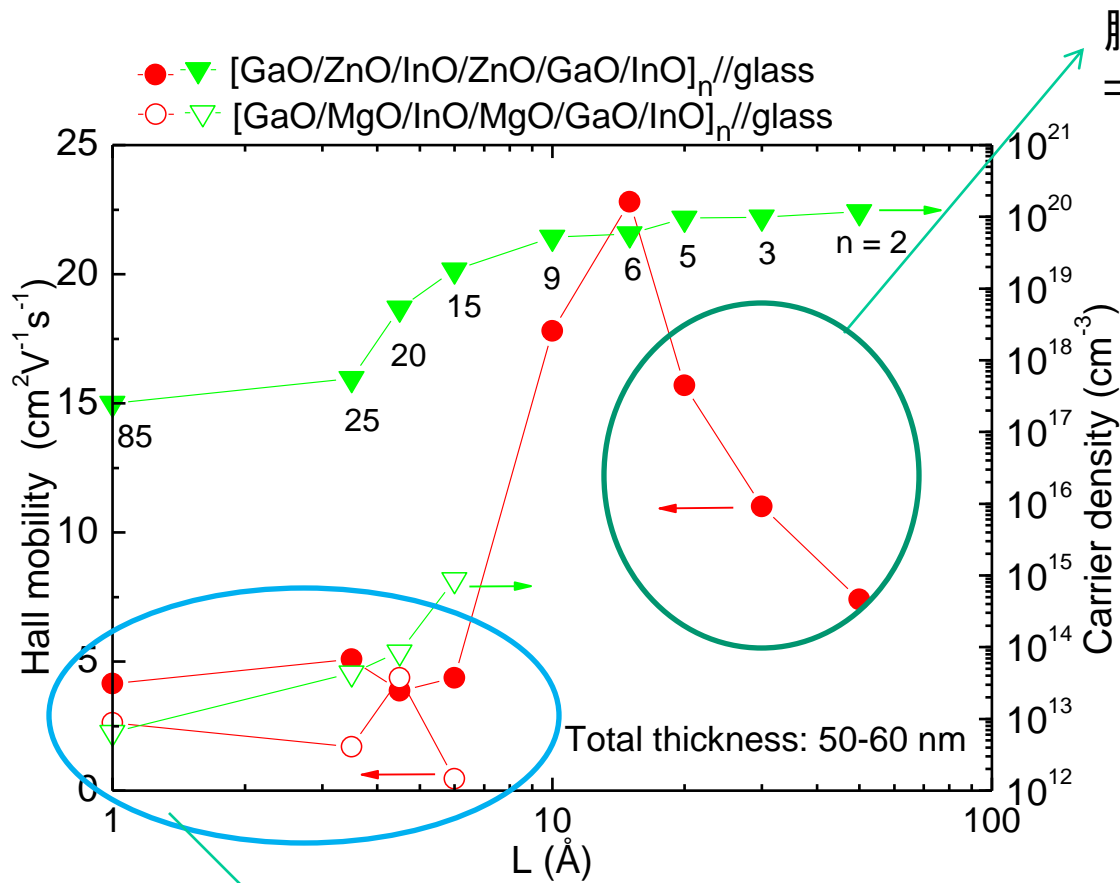


# L dependences of Hall mobility & carrier density

- Almost the same mobility in the samples with  $L = 1 \text{ \AA}$  (amorphous) &  $L = 6 \text{ \AA}$  (artificial lattice)
- Mobility maximum at  $L = 15 \text{ \AA}$
- MgO substitution for ZnO ,
- YO substitution for InO decreases carrier density drastically



# 放射光X線の適用可能性



膜厚増加に伴う移動度減少  
=ZnO結晶化による界面乱れ?

- ・XRRによる表面・界面評価
- ・高感度なX線回折 (GI, 異常分散含む)

a-IGZO膜同様、  
GISAXS, GIXS, XAFSによる  
新しい知見も期待できる

X線回折・マッピング  
超格子ブラッグ反射(高次も)の観測による  
周期性(揺らぎ)の評価

# ご静聴ありがとうございました

(参考文献)

Hisato Yabuta, Nobuyuki Kaji, Mikio Shimada, Toshiaki Aiba, Kazuhiro Takada, Hideyuki Omura, Taihei Mukaide, Ichiro Hirosawa, Tomoyuki Koganezawa and Hideya Kumomi; "Microscopic Structure and Electrical Transport Property of Sputter-Deposited Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide Semiconductor Films" , to be published in the proceedings of the 26th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM26), Journal of Physics: Conference Series (2014).

(問合せ先)

キヤノン株式会社 ナノ材料技術32開発室 藪田 久人, [yabuta.hisato@canon.co.jp](mailto:yabuta.hisato@canon.co.jp)