

# IGZOバルク単結晶の 育成方法

東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科  
教授 宮川 宣明

# InGaZnO<sub>4</sub>について

- 1985年に君塚らにより合成される。[1]
- 1995年に君塚らにより初めて単結晶IGZOが合成され、ホモロガス構造が明らかになる。[2]
- 2004年にアモルファスInGaZnO<sub>4</sub>によるTFTが発表される。[3]
- 2009年にCAAC(c-axis aligned crystal)構造のInGaZnO<sub>4</sub>が合成される。

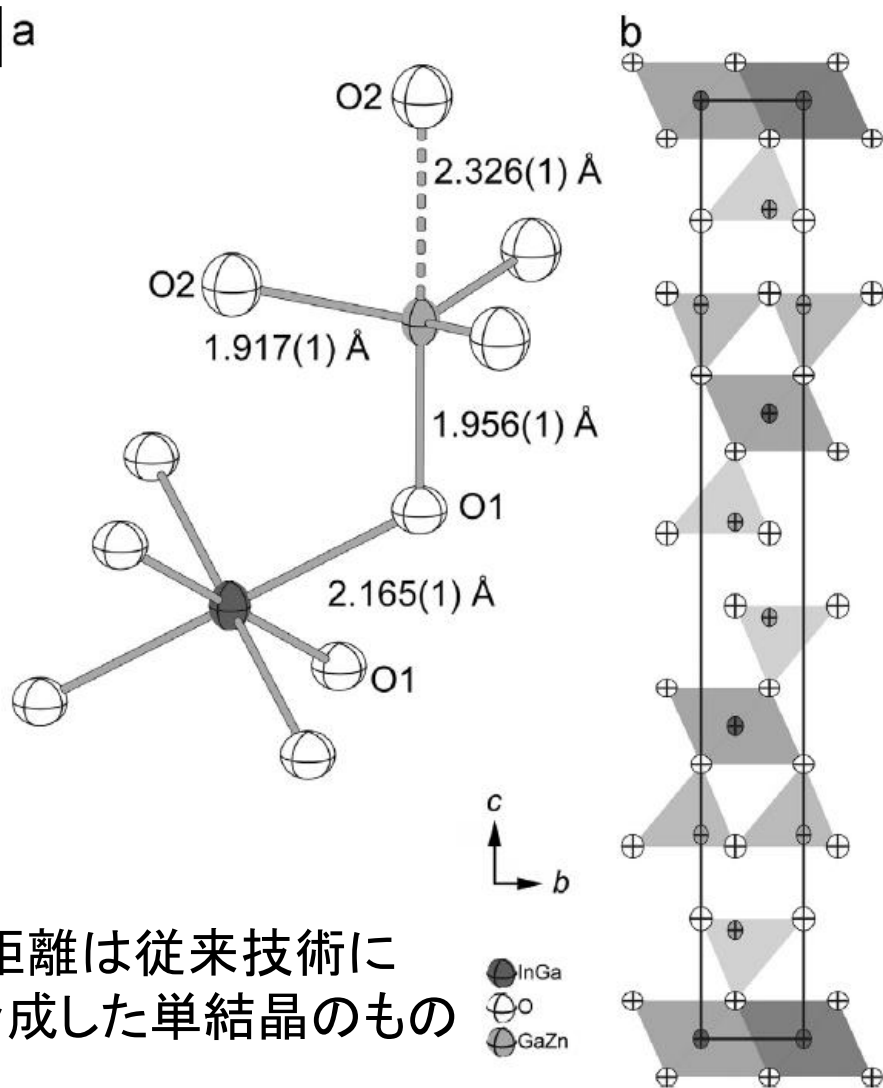
[1] N. Kimizuka and T. Mohri *et al.* *J. Sol. State Chem.* **60** (1985) 382

[2] N. Kimizuka, *et al.* *J. Solid State Chem.* **116**, 170 (1995)

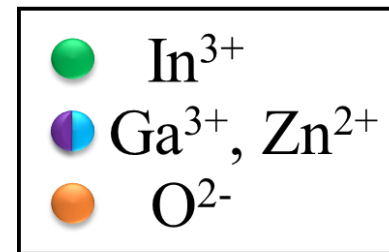
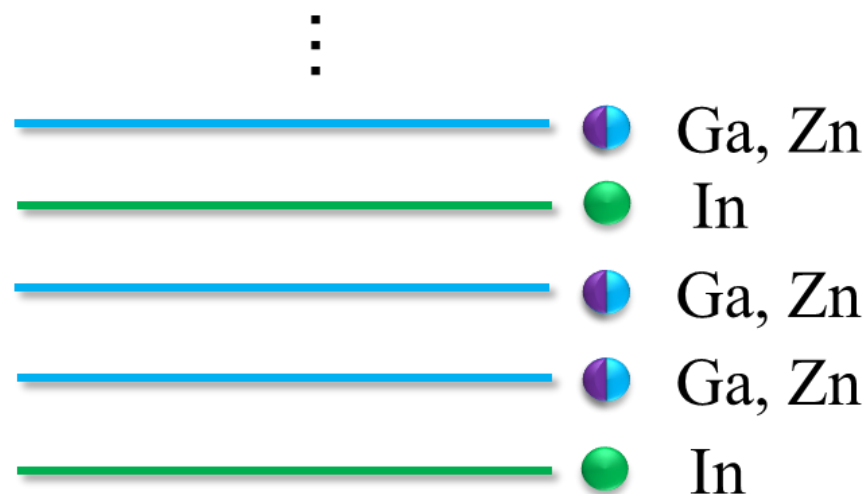
[3] K. Nomura *et al.* *Nature* **432** (2004) 488.

# InGaZnO<sub>4</sub>の結晶構造

[4]a



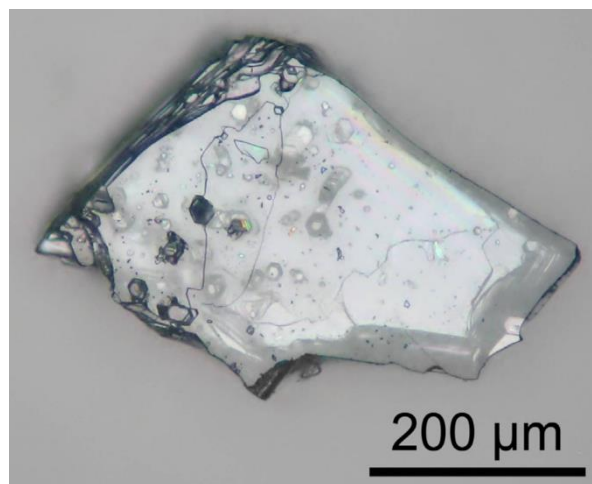
層状構造を持ち、  
(InGaO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(ZnO)<sub>n</sub>として  
様々な組成をとるホモロガス  
構造を持つ物質



# 従来技術とその問題点

過去のバルク単結晶 $\text{InGaZnO}_4$ の作成例

- ◆ 高圧下のPt管に封入、固相反応法[5]
- ◆ 常圧下のPt管に封入、固相反応法[2,4]



過去に作成された単結晶[2]

単結晶育成の際、ZnO相が気化しやすい  
非常に小さな単結晶しか得られていない



物性測定及び応用利用に不利

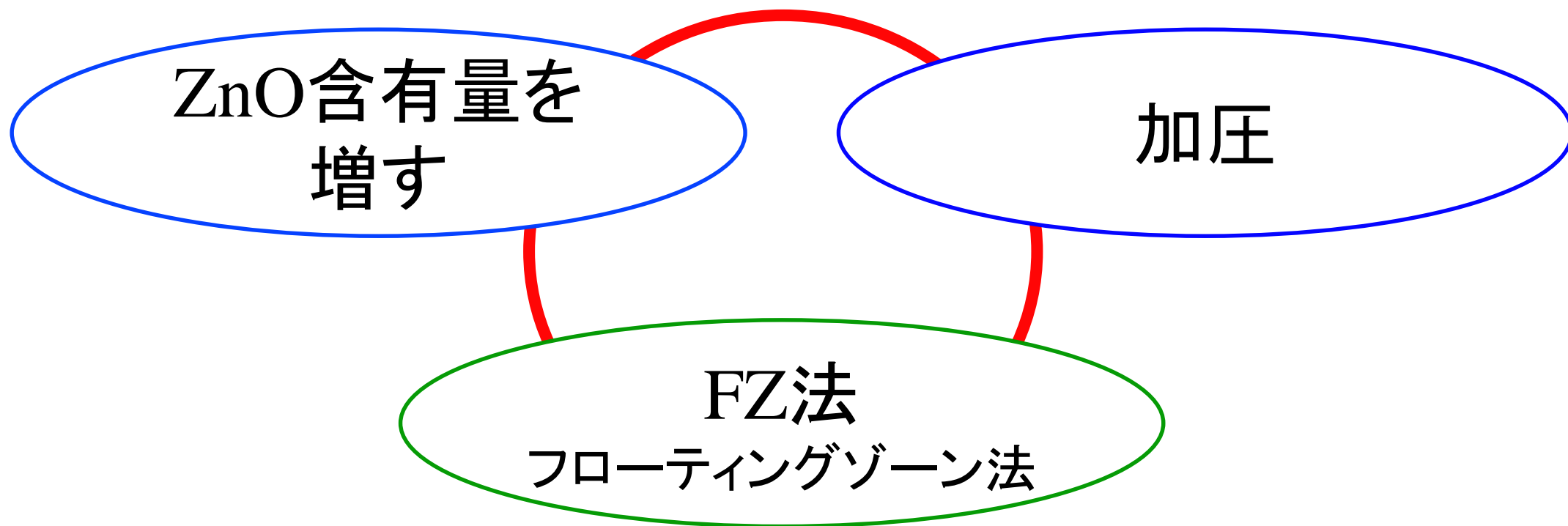
[2] N. Kimizuka, *et al.* *J. Solid State Chem.* **116**, (1995) 170

[4] W. Assenmacher *et al.*, *J. Solid St. Chem.* **215** (2014) 176

[5] M. Nespolo *et al.*, *Cryst. Res. Technol.* **35** (2000) 151

# バルク単結晶 $\text{InGaZnO}_4$ へのアプローチ

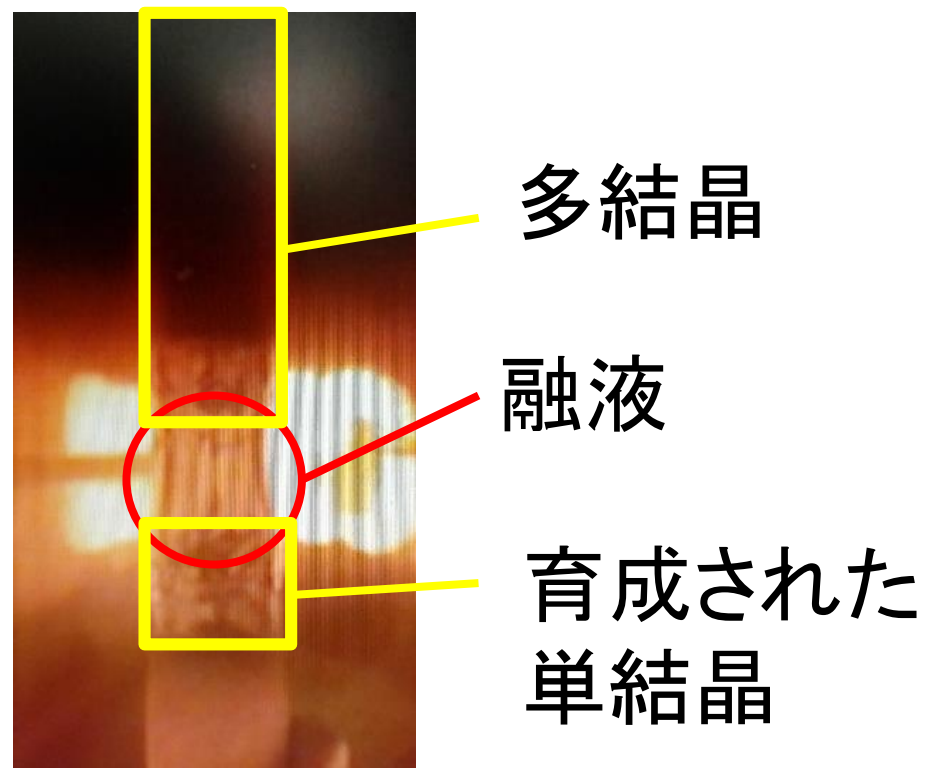
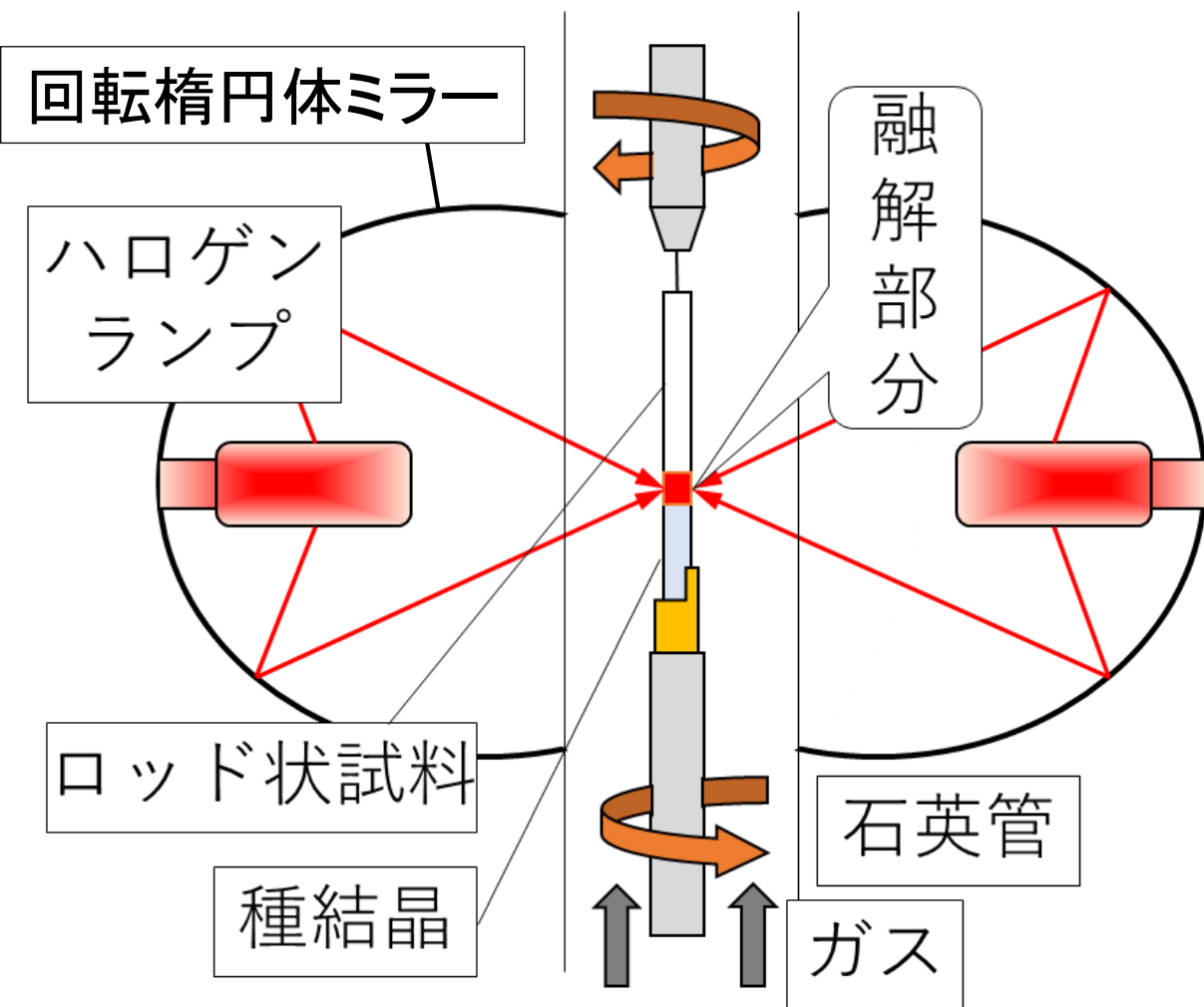
## ZnOの気化に対する処置



## 良質なバルク単結晶育成法

# FZ法 (フローティングゾーン法)

集光したランプを熱源とし、多結晶棒の一部を融解させ単結晶を得る手法。異物との接触を必要としない。

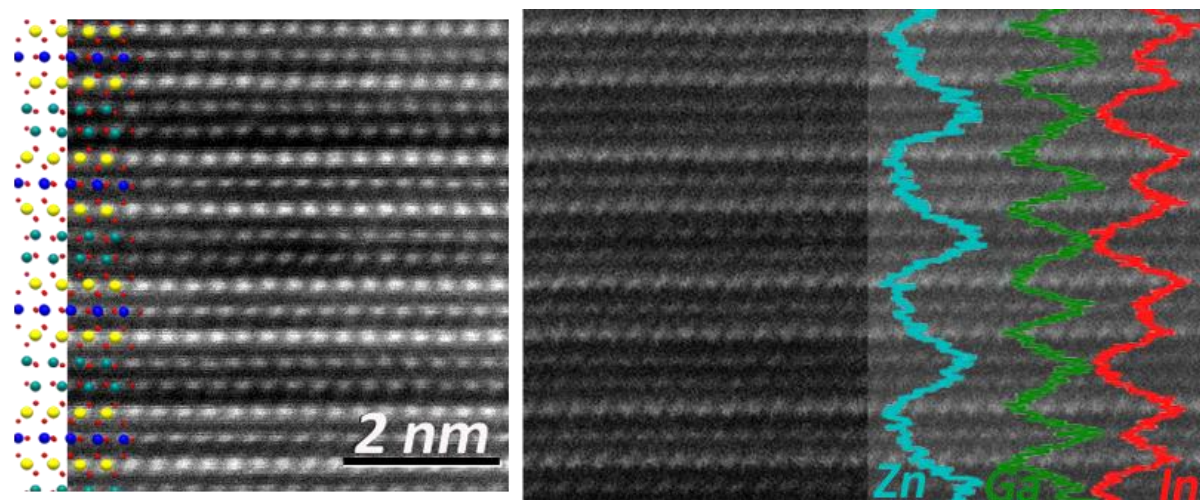


育成中の様子

# 育成条件の最適化

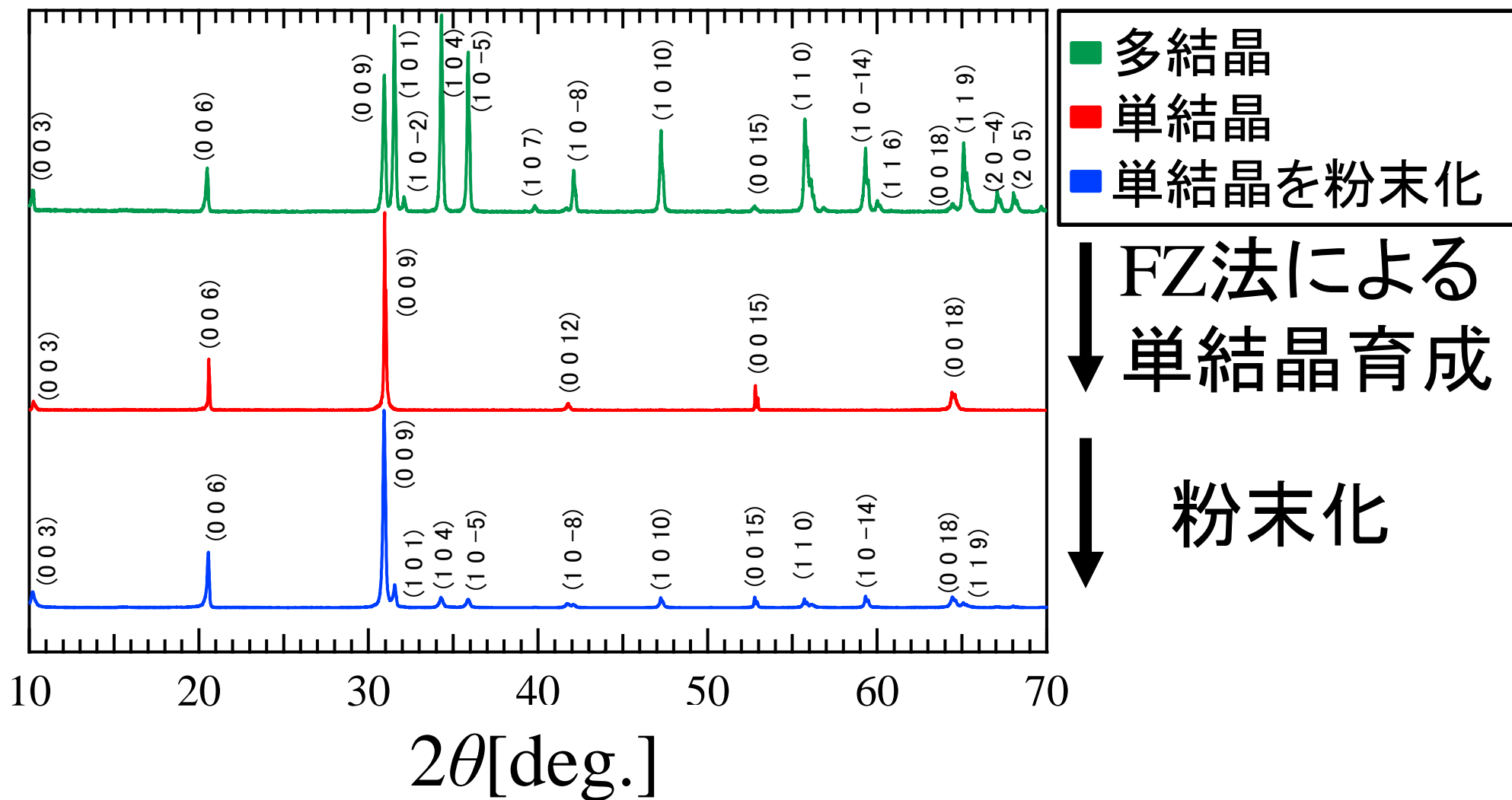
- 圧力、ZnOの量の最適値を突き止めることでInGaZnO<sub>4</sub>の単結晶育成に成功
- 常圧下では(InGaO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(ZnO)<sub>n</sub>(*m*=2,*n*=1)が得られる

(InGaO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>(ZnO)<sub>n</sub>(*m*=2,*n*=1)



HAADF-STEMの結果に結晶構造及びEDXの結果を重ねたもの  
現在Bon大学Mader教授との共同研究を行っている。

# 粉末X線回折による構造分析



育成した単結晶を粉末化しX線回折測定

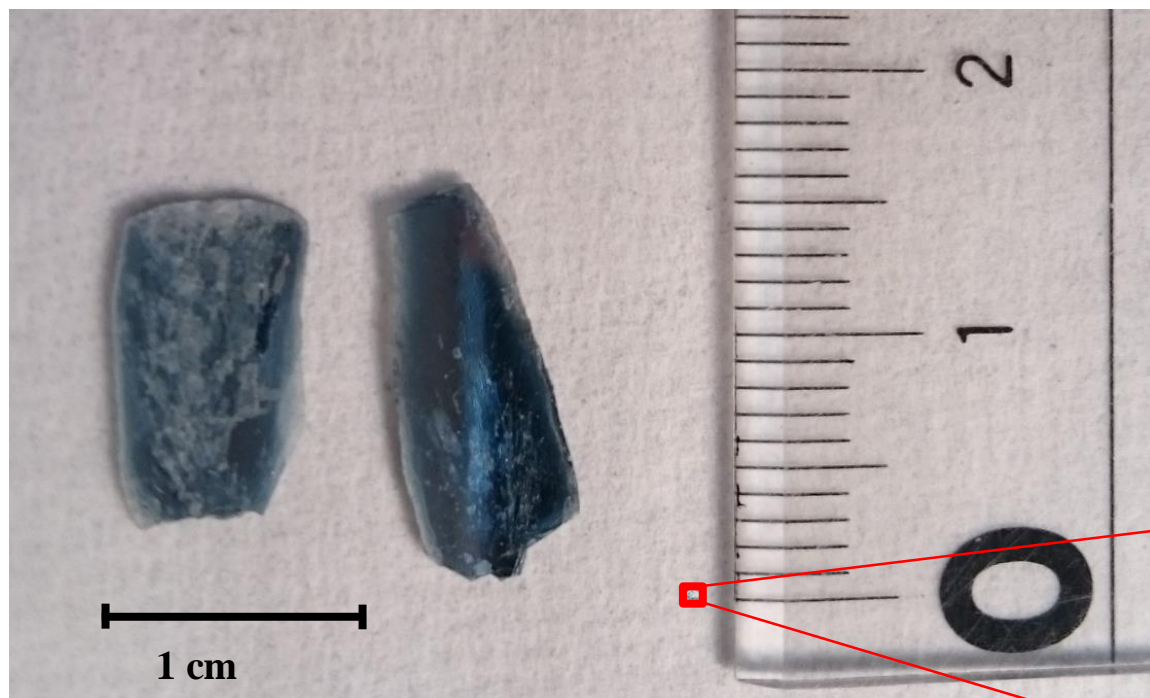
単相の $\text{InGaZnO}_4$ を確認



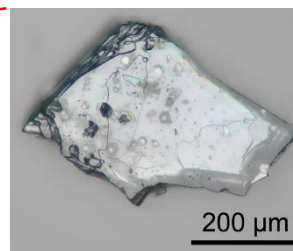
# 新技術の特徴・従来技術との比較

## 試料の大きさ

従来技術の問題点であった、単結晶試料サイズを大幅に大きくすることに成功。



従来のサイズを赤枠で表現して比較した。



大型の単結晶面

# 新技術の特徴・従来技術との比較 組成比

## 組成分析

本発明単結晶:蛍光X線

従来単結晶:エネルギー分散型X線

にて測定された

	In	Ga	Zn
本発明IGZO単結晶	0.94	1.00	0.92
従来IGZO単結晶[4]	0.77	1.00	0.79

以前に報告されていたものに比べIn及びGaの欠損を  
**大幅に抑えることに成功**

# 新技術の特徴・従来技術との比較

## 格子定数

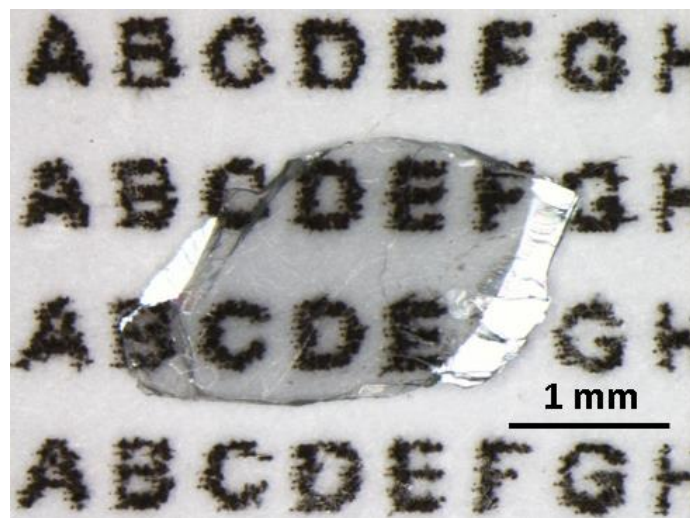
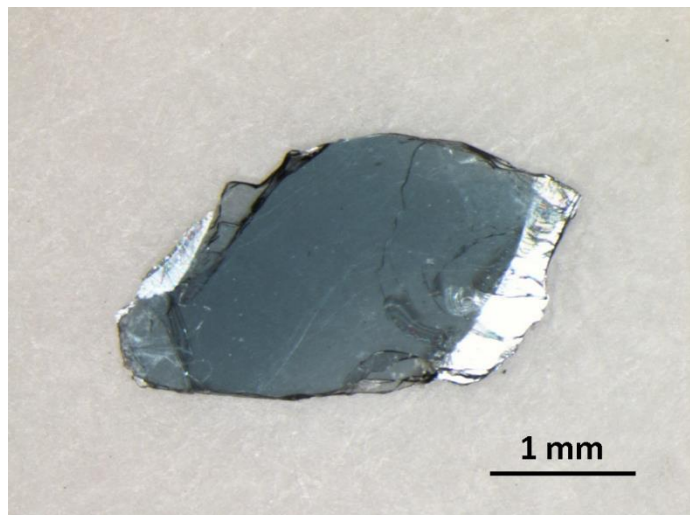
	格子定数 $a$ [Å]	格子定数 $c$ [Å]
本研究単結晶	3.2990(4)	26.018(3)
従来単結晶[4]	3.275(1)	25.99(1)
文献値多結晶[1]	3.2948(1)	26.071(1)

従来技術によって作成された単結晶は欠陥構造が多く格子定数が小さくなっているが、新技術により作成された単結晶は従来に比べ飛躍的に文献値に近づいている

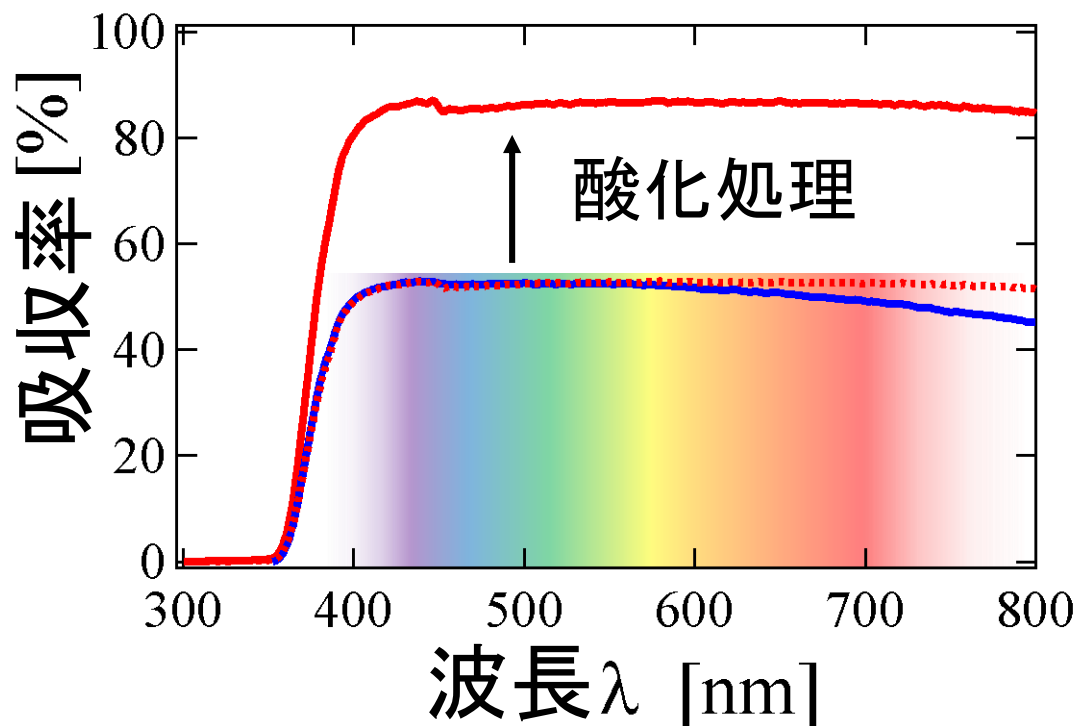
[1] N. Kimizuka and T. Mohri *et al.* *J. Sol. State Chem.* **60** (1985) 382

[4] W. Assenmacher *et al.*, *J. Solid St. Chem.* **215** (2014) 176

# 新技術の特徴 試料の色



酸化処理



— 未処理    — 酸化処理後    - - - 処理後規格化

透明化に成功  
着色は酸素欠損に由来

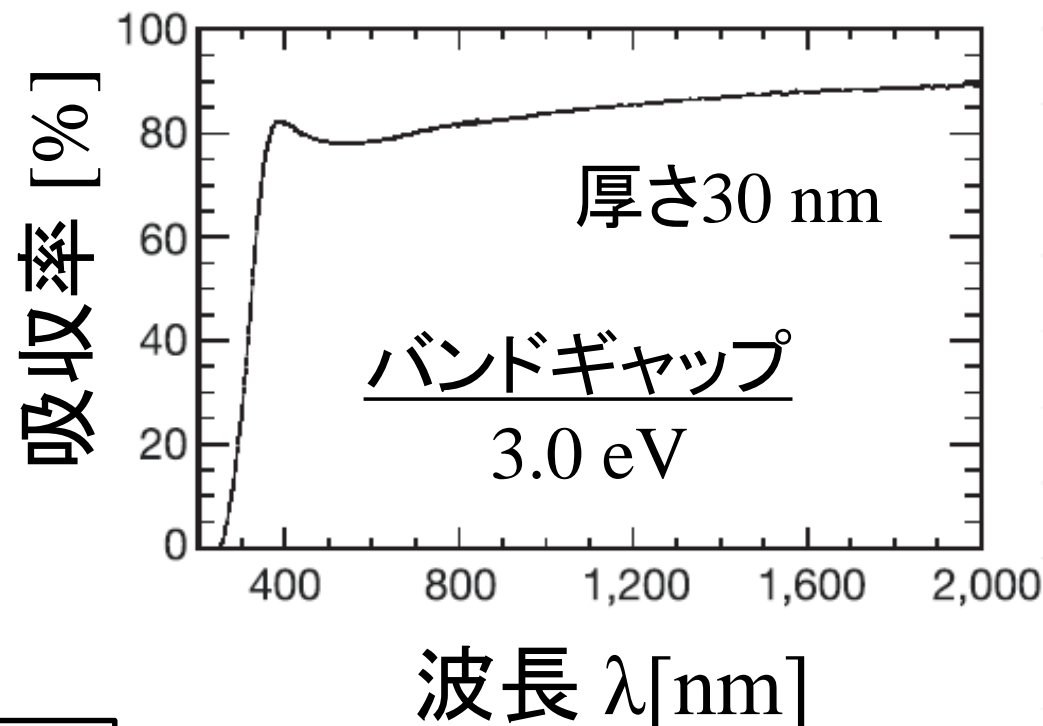
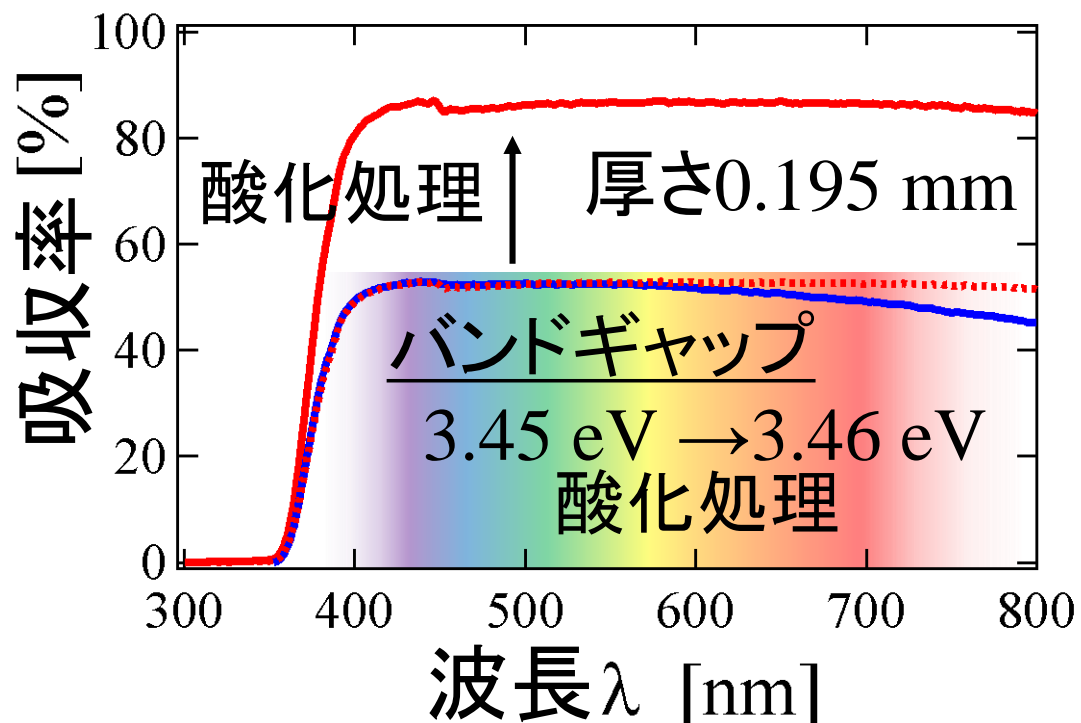
試料の厚さ 0.195 mm

# 新技術の特徴・従来技術との比較

## バンドギャップ

本研究 IGZO単結晶

薄膜a-IGZO[3]



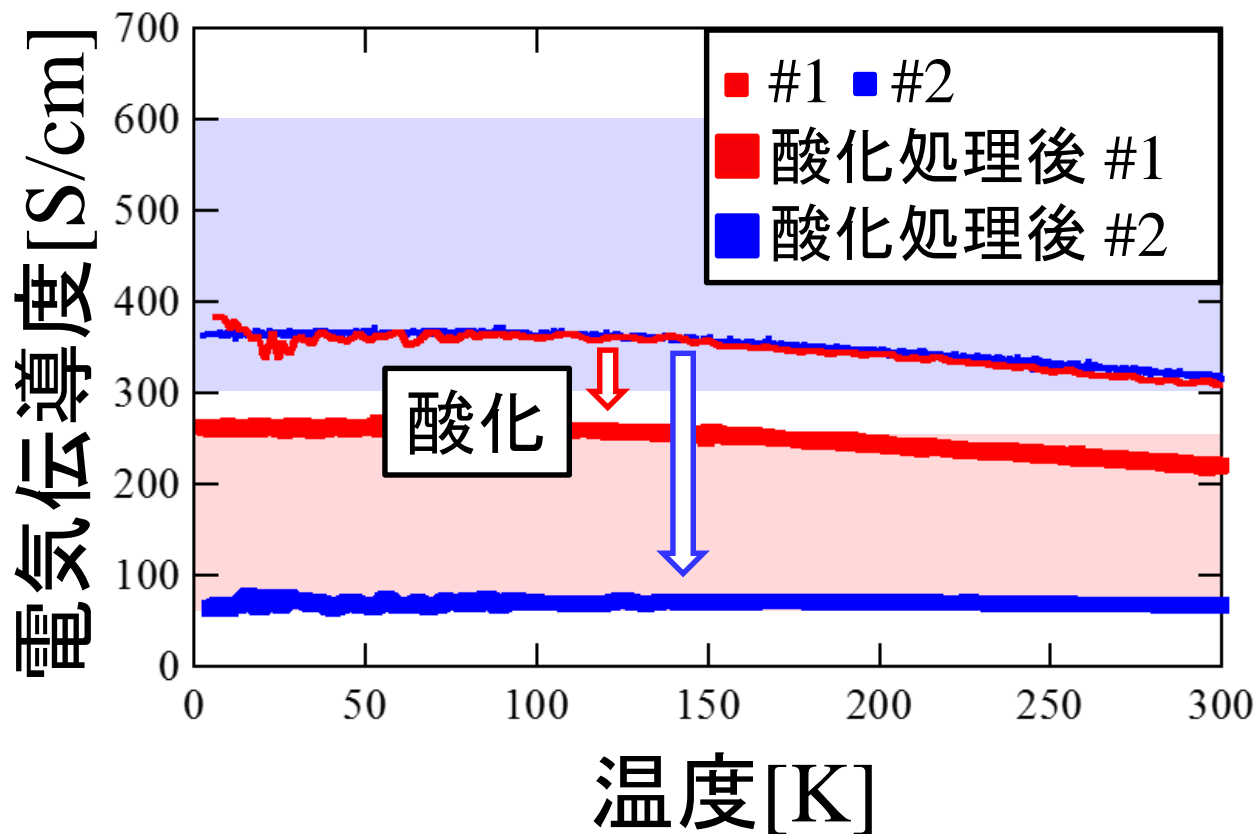
— 未処理    — 酸化処理後    ··· 処理後規格化

- 酸化後に大きな変化はない
- 従来のアモルファスIGZOに比べ大きなギャップ

[3]K. Nomura et al. *Nature* **432** (2004) 488.

# 新技術の特徴

## 電気伝導度



特許出願領域 (300 K)

as-grown

annealed

酸化処理条件

高温で酸化アニール #1

低温で酸化アニール #2

常温(300 K)での伝導度

■ #1 316.8 S/cm

■ #2 307.0 S/cm

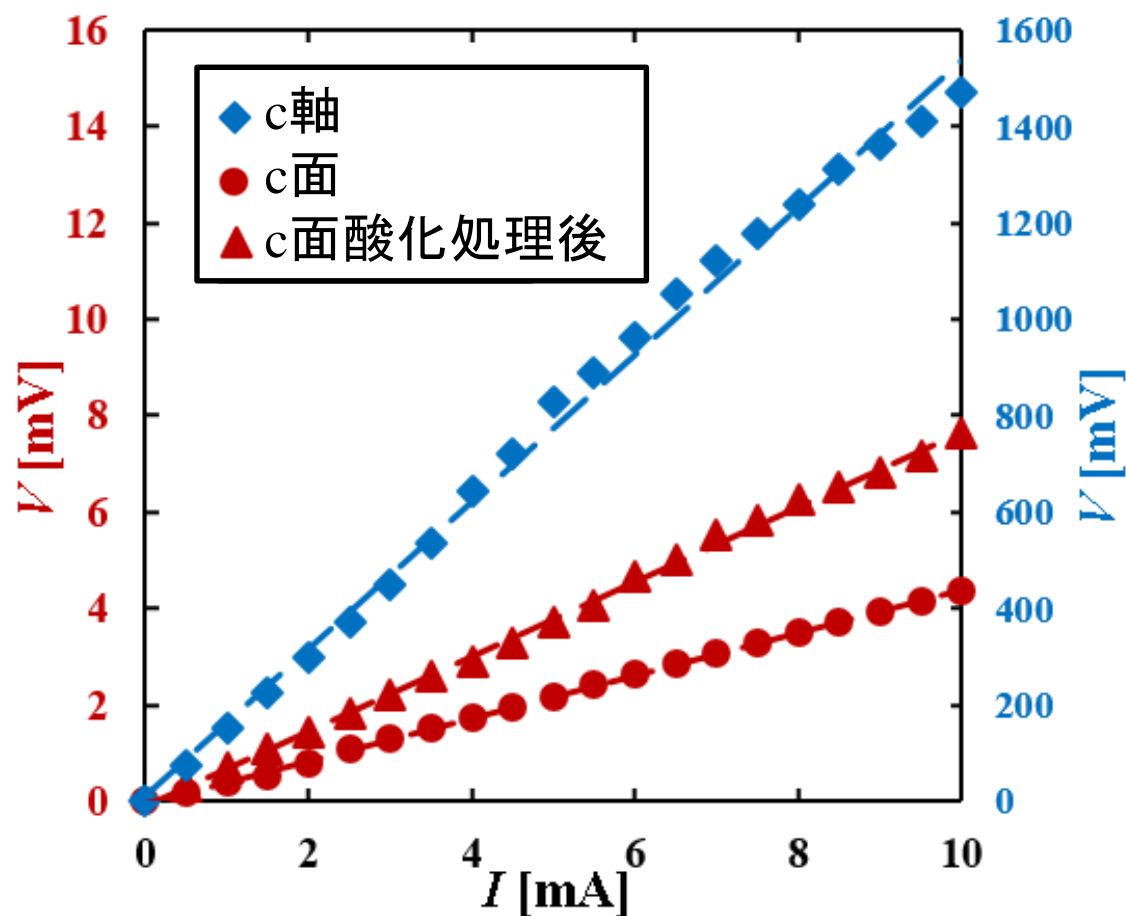
■ 酸化処理後 #1 218.7 S/cm

■ 酸化処理後 #2 63.0 S/cm

アニール温度により伝導度を**制御**できる  
アニール効果は試料の表面積に依存する

# 新技術の特徴

## c軸電気伝導度



電気伝導が方位により明らかに違うため電気伝導の異方性が確認できる。

## 想定される用途

### 【バルク単結晶】

- LEDやディスプレイといった用途における導電性薄膜単結晶基盤
- ホモエピタキシャル成長による良質な薄膜単結晶育成への期待。

### 【応用製品】

- ワイドギャップ半導体であることを活かした高耐圧半導体素子
- 高周波及び高出力電子デバイス



# 実用化に向けた課題

- キャリア生成メカニズムの解明
- 構造パラメーターの決定
- ホモロガス系  $(\text{InGaO}_3)_m(\text{ZnO})_n$  の単結晶育成
- 単結晶軸の選択的成長を可能にする。
- 工業的に単結晶を育成する製造装置の開発
- 特性を生かした用途の探索

# 企業への期待

- バルク材製造装置の開発
- 所望する特性（結晶サイズ、電子移動度等）の特定
- 高周波デバイス、超高耐圧・高出力電子デバイス等、a-IGZOでは発揮できないワイドギャップ半導体としての $\text{InGaZnO}_4$ 単結晶の用途開発

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：  
酸化物半導体単結晶及びその製造方法、  
透明導電性材料、並びに透明導電性基盤
- 出願番号：特願2017-084553
- 出願人：学校法人東京理科大学
- 発明者：宮川宣明、他4名

# お問い合わせ先

東京理科大学

研究戦略・産学連携センター

担当URA 名久井 恒司

TEL 03-5228-7440

FAX 03-5228-7441

e-mail [ura@admin.tus.ac.jp](mailto:ura@admin.tus.ac.jp)