

硬 X 線光電子分光法を用いた a-InGaZnO 薄膜の電子状態解析 Evaluation of Electronic State of a-InGaZnO films by using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

安野 聡^a, 森田 晋也^a, 高橋 真^b, 釘宮 敏洋^a
Satoshi Yasuno^a, Shinya Morita^a, Shin Takahashi^b, Toshihiro Kugimiya^a

^a(株)神戸製鋼所, ^b(株)コベルコ科研
^aKobe Steel, Ltd., ^bKobelco Research Institute, Inc.

硬 X 線光電子分光法によりスパッタ成膜条件の異なるアモルファス-InGaZnO(a-IGZO)薄膜の結合状態や価電子帯近傍の電子状態を評価した。硬 X 線領域の励起光を用いることでプローブの進入深さを深くすることが可能となり、試料の主たる膜質を反映する試料深部（バルク領域）を非破壊で評価でき、また高いフォトンフラックスにより価電子帯近傍の詳細な電子状態を把握することもできる。この結果、スパッタ成膜時のガス圧(O₂+Ar)が異なる薄膜について、フェルミ近傍に検出される準位密度や、O1s 内殻光電子スペクトル形状に差異が確認された。成膜時のガス圧が小さいとフェルミ近傍の準位密度が小さくなり、また膜中の水素（水酸化物など）が減少することが示唆された。

キーワード： 酸化物半導体、a-IGZO、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

アモルファス IGZO(a-InGaZnO)に代表される酸化物半導体は、室温スパッタ成膜により大面積製膜が可能な事に加え、移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えることから次世代大型高解像度の TV 向け半導体材料として注目されている[1-4]。一方で、バイアスストレスなどによる安定性、信頼性の問題や、成膜、各種プロセス条件に依存した TFT 特性の変化など、実用化へ向けた課題や把握すべき物理的要因も多い[5-8]。こうした半導体特性の要因には電子状態が大きく関与すると考えられ、これらを詳細に把握することは、伝導機構の解明や材料開発、特性改善へ向けたプロセスへのフィードバックなどの指標を見定める上で重要であると考えられる。電子状態や元素の結合状態分析には XPS が最適な手法の 1 つであると考えられるが、一般的な軟 X 線励起の XPS では分析深さが数 nm と極めて浅く、膜質の主たる部分を反映する試料深部（バルク領域）の分析には不向きであり、価電子帯近傍については強度（光イオン化断面積が小さい）の点で詳細な評価が困難な場合がある。一方、硬 X 線領域の励起光を用いれば、プローブの進入深さを深くすることが可能で、試料本来の膜質を反映するバルクの情報を得ることができる。またフォトンエネルギーが増加するのに伴って、光イオン化断面積は小さくなるが、高いフォトンフラックスによりこれを補い、価電子帯近傍の詳細な評価を行うことができる可能性がある。

このため、本研究では硬 X 線光電子分光により成膜条件の異なる a-IGZO 薄膜の価電子帯近傍の電子状態や結合状態についての評価を行った。

実験：

(1)試料

Si 基板上に a-IGZO 薄膜を DC スパッタリングにより 100nm 成膜した。ターゲットの組成比は In:Ga:Zn=1:1:1 である。成膜時のパラメーターは、パワー200W、室温、O₂/O₂+Ar=4%とし、O₂+Ar ガス圧を 1mTorr と 10mTorr の 2 条件とした。成膜後、水蒸気中にて 350°C、1 時間の熱処理を実施した。

(2)硬 X 線光電子分光

測定は BL47XU ビームラインの硬 X 線光電子分光装置を用いた。条件は以下の通りである。

- X 線エネルギー:7939eV
- X 線入射角:10°
- 光電子検出角(TOA:Take off angle):80°

主に深部 (バルク) における情報を取得するために、TOA は 80°とした。

結果および考察：

(1)価電子帯スペクトル

図 1 にスパッタ成膜時のガス圧の異なる(1mTorr と 10mTorr)a-IGZO 薄膜の価電子帯スペクトルを示す。価電子帯は主に 3~9eV 近傍までの O2p と 11eV 近傍の Zn3d により形成される。ガス圧に依存したスペクトル形状の大きな変化は認められないが、3~4eV 近傍のバンド端位置については 10mTorr の方が僅かに高結合エネルギー側へシフトしていることが認められる。Zn3d についても同様のシフトが確認される。その他、フェルミ直下にも準位が認められ、ガス圧に依存した差が認められる。この準位の起源については明らかではないが、東工大の野村らによっても同様に観測された報告例がある[9,10]。また別途、同種の a-IGZO 膜を使用した薄膜トランジスタ(TFT)の電気特性評価を行ったところ、ガス圧が低いものほど TFT 特性 (電界効果移動度、S 値など) が良い結果が得られた。一般的に、n 型半導体の電界効果移動度などの特性はフェルミ準位より上 (電子非占有) の準位や伝導帯の裾準位の影響が大きいとされる。このため、今回観測されたフェルミ近傍の準位と TFT 特性に相関があるとは断定できないが、今後、他の手法 (XAFS、容量法) などの評価を合わせて起源を明らかにして行く必要がある。

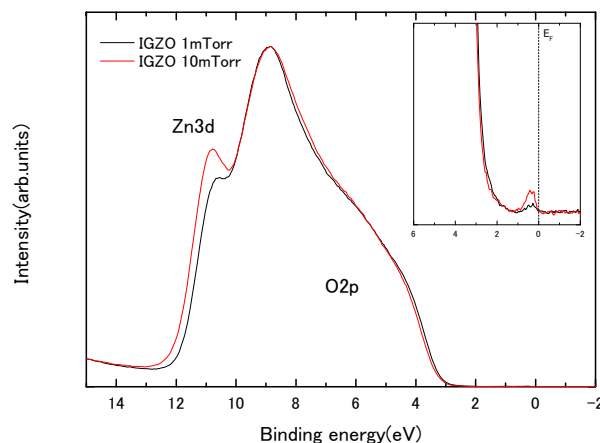


図 1. a-IGZO 薄膜の価電子帯スペクトル

(2)内殻光電子スペクトル

図 2 に O1s、In3d_{5/2}、Ga2p_{3/2}、Zn2p_{3/2}の内殻光電子スペクトルを示す。O1s では 533eV 近傍で僅かなスペクトル形状の差異が認められる。結合エネルギーから水酸化物等と推定され、10mTorr の方が膜中に含まれる水素量が多いことが示唆される。ここで別途、膜中の水素濃度を評価するため、高分解能弾性反跳粒子法(HR-ERDA)による評価を行ったところ、10mTorr の方が数 at%程度水素濃度が高いことがわかり、今回の硬 X 線光電子分光法の結果を補足する結果が得られた。その他、各元素の内殻スペクトルは、先の価電子帯のバンド端と同様に 10mTorr の方が僅かに高結合エネルギー側へシフトしていることが確認される。このような内殻スペクトルの全体的なシフトは a-IGZO 薄膜のフェルミエネルギーレベルの変化による差を反映していると予想している。これは先に述べた水素濃度の点でも説明ができる。水素は a-IGZO 中でドナーとなることが、東工大の神谷らのシミュレーションにより予測されている[11]。このため、水素濃度の高い 10mTorr の方がフェルミレベルが高くなり、この結果 1mTorr と比較してバンド端や各元素の内殻ピークが高結合エネルギー側へシフトしているものと考えている。酸化物半導体のフェルミレベルの変化

を反映した硬 X 線光電子分光の分析結果は東工大の野村らによっても報告されている[10]。

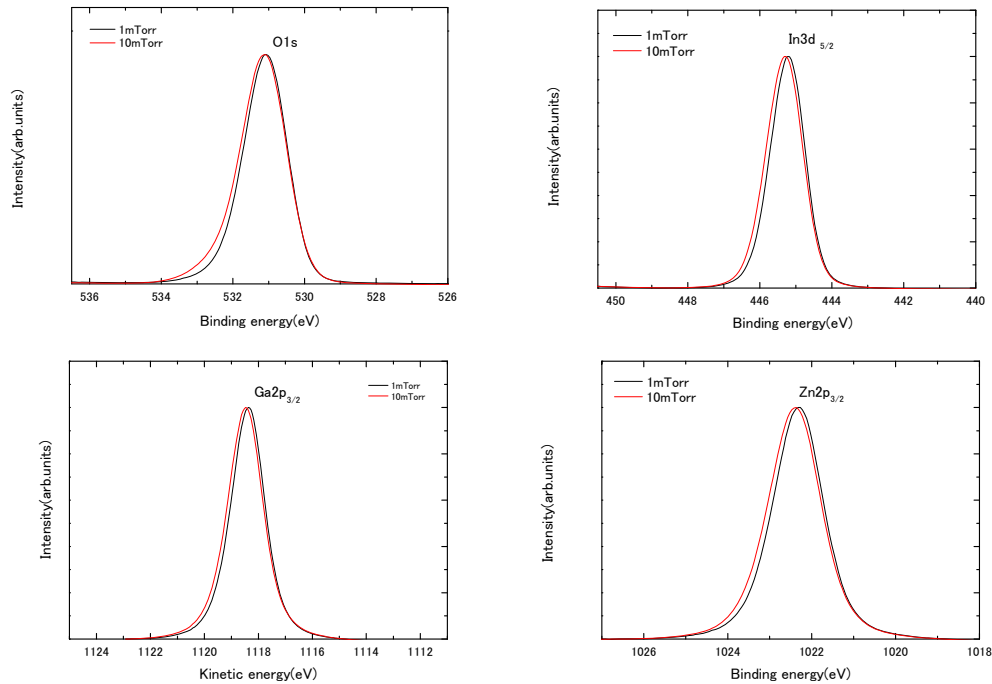


図 2. a-IGZO 薄膜の O1s、In3d_{5/2}、Ga2p_{3/2}、Zn2p_{3/2} 光電子スペクトル

放射光を励起光源とした硬 X 線光電子分光により、成膜条件（ガス圧）の異なる a-IGZO 薄膜の電子状態、結合状態を評価した。これにより、ガス圧に依存してバンド端や各内殻ピークが高結合エネルギー側へシフトし、これらの要因として膜中の水素濃度が関与する可能性があることが分かった。さらに、ガス圧がフェルミ直下の準位密度にも影響のあることがわかった。

今後の課題：

今回の結果により、成膜時のガス圧に依存して a-IGZO 薄膜の電子状態、結合状態が変化する様子を捉えることができ、酸化物半導体材料における硬 X 線光電子分光の有用性を示すことができた。今後も他の成膜パラメーターや各種プロセスについての検討を行いたい。

一方でフェルミ直下の準位の起源など不明な点もある。他の物理パラメーター（密度、組成）や各種電気特性(TFT 特性、バイアスストレス耐性)との相関を図るなど、機構解明に向けたさらなる取り組みを行う必要がある。

参考文献：

- [1] K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 4303 (2006)
- [2] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumoni, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **89**, 112123 (2006)
- [3] J. K. Jeong, J. H. Jeong, H. W. Yang, J.-S. Park, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, Appl. Phys. Lett., **91**, 113505 (2007)
- [4] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, Appl. Phys. Lett., **86**, 013503 (2005)
- [5] A. Suresh and J. F. Muth, Appl. Phys. Lett., **92**, 033502 (2008)

- [6] Y.-K. Moon, S. Lee, D.-H. Kim, D.-H. Lee, C.-O. Jeong, and J.-W. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 031301 (2009)
- [7] P. Görrn, P. Hölzer, T. Riedl, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, and S. Kipp, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 063502 (2007)
- [8] K. Nomura, T. kamiya, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192107 (2008)
- [9] K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 202117 (2008)
- [10] K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono, *J. Appl. Phys.*, **109**, 073726 (2011)
- [11] T. kamiya, K. Nomura and H. Hosono, *Phys. Status. Solidi A*, **207**, 1698 (2010)