

X 線吸収微細構造分析による a-InGaZnO 薄膜の局所構造解析 X-ray Absorption Spectroscopy Study of the Local Structure of a-InGaZnO Thin Films

安野 聡, 稲葉 雅之, 早川 敬済, 小北 哲也
Satoshi Yasuno, Masayuki Inaba, Takazumi Hayakawa, Tetsuya Kogita

(株)コベルコ科研
Kobelco Research Institute, Inc.

熱処理条件の異なるアモルファス InGaZnO(a-IGZO)薄膜の局所構造を X 線吸収微細構造分析(XAFS)により評価し、a-IGZO を構成する各金属元素の熱処理条件に対する挙動を調べた。Ga 原子周辺の動径分布関数から確認される第一隣接ピーク(Ga-O)では、熱処理の温度や雰囲気に対する大きな変化は見られず、Ga-O が熱処理前後で安定的に存在していることが示唆された。一方、Zn 及び In 原子周辺の動径分布関数から確認される第一隣接ピーク(Zn-O, In-O)では熱処理による酸素配位数の変化が見られた。Zn-O, In-O は Ga-O に比較して、結合距離が大きい傾向が見られることから、Ga-O に比べて結合エネルギーが小さく、熱処理の影響を反映しやすいものと推測された。

キーワード： 酸化物半導体、a-IGZO、X 線吸収微細構造

背景と研究目的：

アモルファス InGaZnO (a-IGZO)は、低温で大面積製膜が可能な事に加え、電子移動度が $10 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ を超える TFT(薄膜トランジスタ)を作製できることから次世代フラットパネルディスプレイ(FPD)への応用が期待される材料である[1-4]。現在各社、各研究機関において、実用化へ向けた動きが活発化しており、2012 年度中の実用化を発表しているディスプレイメーカーもある。一方で、バイアスストレスや光照射による閾値シフト、プロセスの影響を受けやすい(バックチャネルのエッチングダメージなど)ことなど、安定性、信頼性で改善していくべき問題があり[5-8]、実用化へ向けた課題も多い。これらの課題にはバンド内の準位(欠陥)が大きく関与すると考えられているが、欠陥や生成機構に関するメカニズムが良く分かっていないのが現状である。こうしたことから、欠陥生成に関するメカニズムを詳細に調査し、電気特性との相関関係を明確に把握することは、材料開発やプロセスへのフィードバック、材質改善、実用化への指標を見定める上で非常に重要であると考えられる。

a-IGZO では主に酸素欠損由来の欠陥が電気特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。近年は第一原理計算などによるシミュレーション解析によって、欠陥に関する情報や予測が整ってきている[9]。一方で、物理的な手法によってこれらを直接的に検証した事例は少なく、当該事例に適した評価手法の確立や分析結果が求められている。このため、我々は酸素欠損生成がどの金属(In, Ga, Zn)-酸素結合からより選択的に起こるか等々を評価するため、元素選択性のある XAFS によって各金属元素の動径分布関数から酸素配位数や結合距離を比較し、酸素欠損生成のメカニズムやそれぞれの金属-酸素結合の安定性などを明らかにすることを検討した。

実験：

(1)試料作成

石英基板上に a-IGZO 薄膜を DC スパッタリングにより 500 nm 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は、パワー 200 W、室温、 $\text{O}_2/\text{O}_2+\text{Ar} = 4\%$ とし、 O_2+Ar ガス圧を 1 mTorr とした。次に熱処理温度(350°C、650°C)と雰囲気(大気、窒素)をパラメータとして条件を振った熱処理を実施した。

(2)XAFS 測定

SPring-8 BL14B2 により XAFS 測定を実施した。構成金属元素の In-K, Ga-K, Zn-K 吸収端について、19 素子 SSD による蛍光法、複数回のクイックスキャンによるスペクトルの積算を実施した。

結果および考察：

図 1 に各熱処理条件における Ga-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した Ga 原子周りの動径分布関数を示す。全ての試料において Ga-O に由来する第一隣接ピークが確認される。また 650°C 熱処理のみ、Ga-Ga(Zn)に由来する第二隣接ピークが確認される。IGZO は 650~700°C 近傍で多結晶化することが報告されており、本試料においても多結晶化した影響で本ピークが確認されているものと考えられる。一方、第一隣接ピークから推定される酸素配位数や Ga-O 結合距離に大きな変化は認められていない。

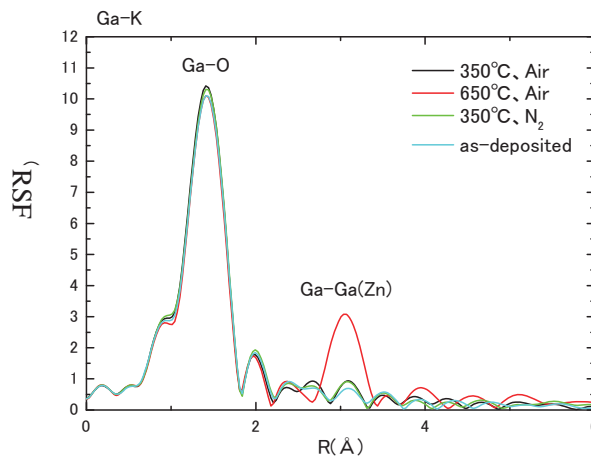


図 1. Ga 原子周辺の動径構造関数

図 2, 3 には各熱処理条件における Zn-K 及び In-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した動径構造関数(Radial Structure Function :RSF)をそれぞれ示す。Ga と同様に 650 熱処理では第二隣接ピークの出現が確認される。一方、双方ともに酸素配位の第一隣接ピーク(Zn-O, In-O)では、僅かな変化が認められ、熱処理により僅かに酸素配位数が増加しているように見える。

結合距離の詳細な議論にはシミュレーション解析による検討が必要であるが、各元素の第一隣接(Metal-O)の In-O が最も結合距離が大きく、Ga-O が最も短い傾向が見られている。これは IGZO の理想的な構造(結晶)から想定される傾向と一致する。In-O については結合距離が大きいため、他の元素に比較して酸素との結合エネルギーが小さく、Ga-O は結合距離が小さいため結合エネルギーが他の元素に比べて大きいことが示唆される。このため、In は Ga に比べて酸素欠損が生成され易い可能性が考えられる。今回の実験では、熱処理前(as-deposited)の状態の In 原子周りは Ga に比べて酸素欠損を多く含んでいたため、熱処理によって酸素配位数が増加したものと推定される。また、IGZO や他の酸化物材料では酸素欠損が電子ドナーとなることが知られている[1]。実際に IGZO では In 濃度が高くなるにつれ、キャリア密度が高くなることが報告されており、In が酸素欠損を導入しやすいことを示している。

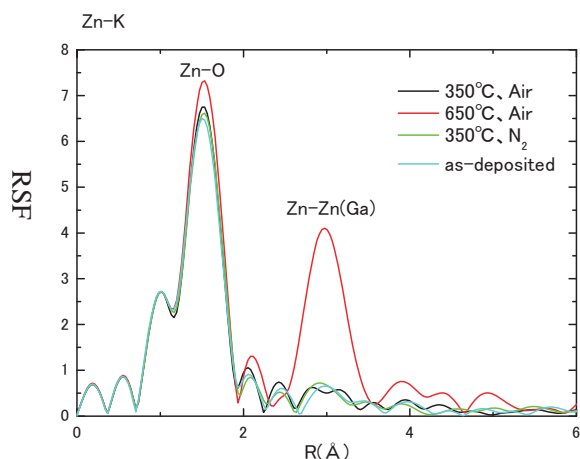


図 2. Zn 原子周辺の動径構造関数

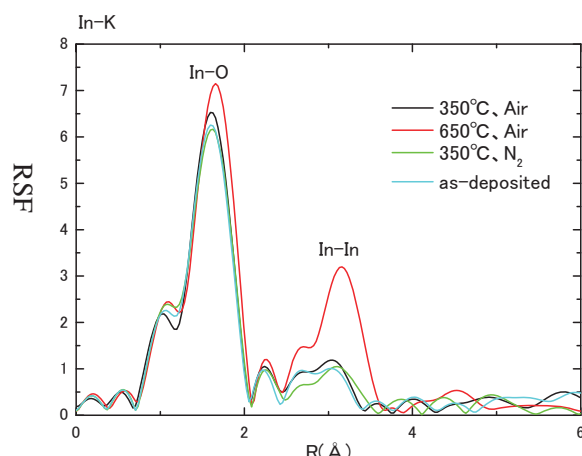


図 3. In 原子周辺の動径構造関数

今後の課題：

本実験により、熱処理条件に依存して a-IGZO を構成する各金属元素の局所構造の振る舞いが異なることが示唆された。各元素(In, Zn, Ga)の特性、特質を現わした結果である可能性が高く、XAFS が酸化物系アモルファス材料に対して有効な手法となることを示している。今後は更なる検討(シミュレーション解析による酸素配位数、結合距離の算出)などにより、他の物理パラメーター(密度、組成)や電気特性(TFT 特性、バイアスストレス耐性)との相関について検討していく必要がある。一方で今回の実験では酸素欠損量の変化を XAFS により捉えやすくする目的で窒素熱処理による酸素欠損導入を試みたが、各元素について予想していたほどの大きな変化は認められなかった。今後、熱処理前のベース真空度の低減や真空加熱などによる酸素欠損導入を検討したいと考えている。また、一部測定条件やフィルターの設定によってさらに S/N を向上させることができる可能性のあることもわかった。これらを参考に今後も引き続き XAFS による検討を行っていきたい。

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]T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, Phys. Status Solids A **207** 1698 (2010)