

硬 X 線光電子分光による
透明アモルファス酸化物半導体の電子構造解析
**Electronic Structure Analysis of Transparent Amorphous Oxide
Semiconductor by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy**

野村研二^a, 柳博^b, 池永英司^c, 神谷利夫^{a,b}, 平野正浩^a, 細野秀雄^{a,b}
Kenji Nomura^a, Hiroshi Yanagi^b, Eiji Ikenaga^c, Toshio Kamiya^{a,b}, Masahiro Hirano^a, Hideo Hosono^{a,b}

^a 科学技術振興機構, ^b 東京工業大学, ^c 高輝度光科学研究センター
^aERATO-SORST/JST, ^bTokyo Tech, ^cJASRI

透明アモルファス酸化物半導体(TAOS) a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO)の電子構造を、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU の硬 X 線光電子分光を用いることにより評価した。薄膜試料は SiO₂ 基板上にパルスレーザー堆積法により作製した a-IGZO 薄膜 (キャリア濃度 $\sim 10^{15}$ および $>10^{19}$ cm⁻³) を用いた。硬 X 線光電子分光スペクトルより、価電子帯上部に $>10^{19}$ cm⁻³ 程度の裾準位が存在していることがわかった。また低電子移動度試料においては、この裾準位は $>10^{20}$ cm⁻³ 存在しており、熱アニールにより低減できることが判明した。

The electronic structure of transparent amorphous oxide semiconductor (TAOS), a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO), was observed by hard x-ray photoelectron spectroscopy at beam line BL47XU in SPring-8. The a-IGZO samples (carrier concentration, $N_e \sim 10^{15}$ and $>10^{19}$ cm⁻³) were prepared on silica glass substrates by pulsed laser deposition at room temperature. It was revealed that a-IGZO have tail-like states at a density of $>10^{19}$ cm⁻³ above the valence band maximum (VBM). Low mobility films have much larger tail states over 10^{20} cm⁻³ above the VBM, but the tail states are significantly decreased by post thermal annealing.

キーワード：アモルファス酸化物半導体、薄膜トランジスタ、硬 X 線光電子分光、裾準位

背景と研究目的：透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) は、3.0eV 以上のワイドバンドギャップに加え、 15 cm²(Vs)⁻¹ 以上の高い電子移動度を示す薄膜を室温製膜で簡単に作製できることから、a-Si:H などの従来のアモルファス半導体では実現困難な高性能透明フレキシブルトランジスタなどの次世代デバイスを実現する材料として期待される[1]。我々は、実際にこれら TAOS をトランジスタの n 型チャネル層に用いることにより、電界効果移動度 ~ 10 cm²(Vs)⁻¹、 $s \sim 0.2$ V/decade を示す高性能フレキシブルデバイスを室温プロセスで作製できることを報告した[2]。また、本材料は大面積均一製膜可能な生産性の優れたスパッタ法等によっても作製できることから[3]、近年実用化に向けたデバイス性能の改善および更なる高性能 TAOS 材料の探索などの研究・開発が活発に行われている。

特にアモルファス半導体では、キャリア輸送特性に大きく影響を及ぼす裾準位が形成されることから、裾状態および in-gap 状態を含めた電子構造解析は、キャリア輸送機構の解明および特性改善において重要な課題である。

一般的に電子状態を直接観察する実験手法と

して X 線光電子分光法(XPS)は最も有力な手法であることがよく知られている。しかしながら、線源として軟 X 線を用いた通常の XPS の場合、検出深さが数 nm 程度と非常に浅いため、試料作製後大気暴露せずに測定できる環境がない限り、測定前に何らかの表面処理を実施し清浄表面を得る必要がある。しかしながら、薄膜試料においてはこの表面処理により電子状態が変化するため、実デバイスに用いる薄膜の電子状態を知ることは極めて困難である。一方、硬 X 線を用いる硬 X 線光電子分光 (硬 XPS) 測定の場合、その検出深さが数十 nm と十分に厚く、バルク敏感であることから表面処理をせずに信頼性の高い測定が可能である。さらに、硬 X 線領域においては金属 s 軌道の光イオン化断面積が他の軌道のそれと比べて大きくなるため、伝導帯端が重金属イオンの ns 軌道 ($n > 4$) から構成される TAOS において特に有用な知見が得られると考えられる。

よって本測定では代表的な TAOS である a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO)の硬 X 線光電子分光測定をすることによりその伝導帯端および価電子帯近傍に存在する裾状態の電子状態を実験的に

明らかにし、AOSにおけるキャリア輸送機構を解明することを目的とする。

実験： 測定はビームラインBL47XUの硬X線光電子分光装置を用いて行った。装置配置についてはBL47XUでの標準的な光電子分光測定の配置により、測定温度室温にて行った。測定はIn,Ga,Zn,Oの各内殻準位を測定しその化学シフトから各原子の化学結合状態の変化を明らかにするとともに、裾状態を観察するため価電子帯スペクトルおよびフェルミ準位近傍のin-gap状態に注目して詳細な分光測定を行った。

a-IGZO薄膜試料はパルスレーザー堆積(PLD)法により基板温度室温にてSiO₂基板上に作製した。作製した薄膜のキャリア濃度(*N_e*)は $\sim 10^{15}$ および $>10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、高*N_e*薄膜においては作製条件を変化させることにより、アモルファス構造・電気特性の異なる試料も作製した。また、これら薄膜について熱アニール(アニール温度: 300~400 °C、空气中)を行った試料も合わせて評価した。試料は作製後、大気中にて保管し、XPS測定前に表面処理等の前処理は実施していない。

結果、および、考察： 図1(a)に低*N_e*濃度 a-IGZO 薄膜における As-deposited および 300°C アニール後における価電子帯スペクトルを示す。結合エネルギー17~20eV付近に Ga 3*d* と In 4*d* が重なった強いピークが、12eV から価電子帯の上端にかけて、O, Zn, Ga, In の s-p 混成により広がったバンドが観察された。また、11eV 付近のピークは O 2*p* との混成のために幅が広がった Zn 3*d* 状態と考えられる。

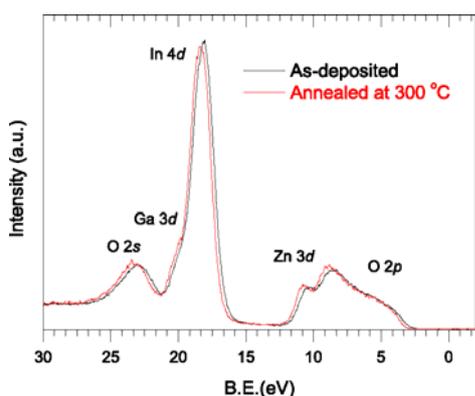


図1 As-deposited および annealed 膜における価電子帯スペクトル

価電子帯上端はフェルミ準位から As-deposited で $\sim 2.86 \text{eV}$ 、Annealed 膜で $\sim 3.10 \text{eV}$ と、熱アニールにより $\sim 0.24 \text{eV}$ のシフトが観察された。このシフトは、Annealed 膜において Ga 2*p*を除く O 1*s*、In 3*d*、Zn 2*p* 内殻スペクトルで

も、約 $\sim 0.25 \text{eV}$ のピークシフトが観察されたことから、フェルミ準位のシフトによるものと考えられる。また、この内殻スペクトルより、構成元素中 Ga において熱アニールにより化学結合状態が変化したことが示唆された。

図2にバンドギャップ領域およびフェルミ準位近傍を拡大したスペクトルを示す。価電子帯上端及びフェルミ準位近傍においてギャップ内準位が観察され、その状態密度は価電子帯上端で $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、フェルミ準位近傍では $\sim 3\sim 6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 程度と見積もられた。

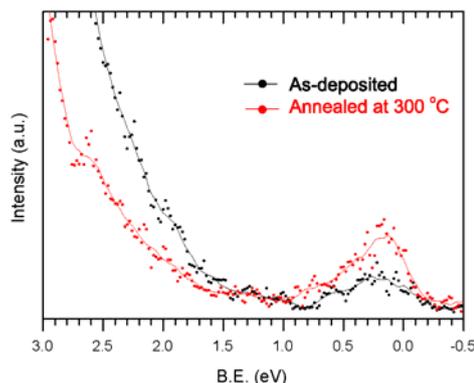


図2 As-deposited および annealed 膜におけるバンドギャップ領域およびフェルミ準位近傍

一方、高*N_e*薄膜試料では、低電子移動度試料において価電子帯上端に $>10^{21} \text{cm}^{-3}$ の裾準位が観察され、高移動度試料より多い裾準位を有していることがわかった。また、これら準位は熱アニールより低減できることがわかった。さらに薄膜組成の異なる試料について測定した結果、Ga量を減少させることにより価電子帯上端の裾準位が減少することが実験的に確認された。

今後の課題： 本実験により a-IGZO 薄膜における裾準位・ギャップ内準位の存在を実験的に確認することができた。今後は、角度依存性の測定により、表面の効果や深さ方向の分析を実施し、今回観察されたギャップ内準位に関するさらなる知見を得る必要がある。また、硬XPSの検出深さが深いという特長を生かし、実デバイスにおける絶縁膜/半導体界面の電子状態を直接測定することも可能であり、重要な知見を与えることが期待される。

参考文献

- 1) H. Hosono, J. Non-Cryst. Sol. **352** (2006) 851.
- 2) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nature **432** (2004) 488.
- 3) H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 112123.