

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 a-In-Ga-Zn-O/SiO₂ の電子構造解析
Electronic Structure Analysis of Transparent Amorphous Oxide
Semiconductor a-In-Ga-Zn-O/SiO₂ 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}, 小林啓介^d, 平野正浩^a, 細野秀雄^{a,b}
Kenji Nomura^a, Hiroshi Yanagi^b, Eiji Ikenaga^c, Toshio Kamiya^{a,b}, Keisuke Kobayashi^d,
Masahiro Hirano^a, and 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, ^d 物質・材料研究機構
^aERATO-SORST/JST, ^bTokyo Tech, ^cJASRI, ^dNIMS

大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU の硬 X 線光電子分光を用いて透明アモルファス酸化物半導体 (TAOS) a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO) の電子構造を評価した。デバイス品質 a-IGZO 薄膜 (キャリア濃度 $<10^{16}$) 試料は熱酸化膜付き Si 基板にパルスレーザー堆積法により作製した。ポストアニール熱処理により、価電子帯上部の裾状欠陥準位 ($>10^{19}\text{cm}^{-3}$ 程度) を低減できることが実験的に確認された。また、角度分解測定より、この欠陥準位は薄膜表面ほど高密度であることから、薄膜表面近傍に高濃度欠陥層が存在していることが示唆された。

The electronic structure of transparent amorphous oxide semiconductor (TAOS), a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO), was examined by hard x-ray photoelectron spectroscopy at beam line BL47XU in SPring-8. The device quality a-IGZO samples (carrier concentration, $N_e \sim 10^{15}$) were prepared on SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition at room temperature. It was found that a-IGZO have tail-like defect states at a density of $>10^{19}\text{cm}^{-3}$ above the valence band maximum (VBM) and they were effectively reduced by post thermal annealing. The angularly-resolved spectra show that the density of defect states was increased toward to film surface, suggesting that high density defect layer exist at film surface.

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) a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO) は、電界効果移動度 $\sim 10\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 、 $s \sim 0.2\text{V}/\text{decade}$ を示す高性能デバイスを室温プロセスで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有望である[1]。近年、TAOS -TFT の実用化に向け、デバイス性能・安定性の改善および更なる高性能 TAOS 材料の探索が活発に行われている。既に、ポスト熱処理 ($>300^\circ\text{C}$) がデバイス性能および安定性の改善において、非常に有効であることがよく知られている[2]。また、水蒸気を含んだ湿潤アニールではさらにこの効果は増加する。

アモルファス半導体においてはアモルファス構造に起因した裾準位などのギャップ内準位がキャリア輸送特性に大きく影響を及ぼすことから、これらの電子構造解析は非常に重要である。現在までに高キャリア濃度 ($\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$)

a-IGZO 薄膜の硬 X 線光電子分光 (HX-XPS) 測定より価電子帯の上端に $>10^{20}\text{cm}^{-3}$ の状態が存在していること、またこの状態は薄膜品質と相関があることがわかっている[3]。

本研究では、TFT 応用可能なデバイス品質 a-IGZO の電子構造を硬 X 線光電子分光により評価した。また熱処理による電子構造への影響についても調べた。

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熱酸化膜付き Si 基板

上に作製した。作製した薄膜のキャリア濃度 (N_e)は $<10^{16}\text{cm}^{-3}$ である。また、これら薄膜について熱処理(アニール温度: 400°C 、乾燥(DRY)および湿潤(WET)酸素雰囲気)を行った。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に as-deposited および乾燥・湿潤酸素雰囲気にて熱処理を行った a-IGZO の価電子帯スペクトルを示す。価電子帯構造はアニール処理による大きな変化は観察されず、結合エネルギー $17\sim 20\text{eV}$ 付近に Ga 3d と In 4d が重なった強いピーク、 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 2p との混成のために幅が広がった Zn 3d 状態と考えられる。

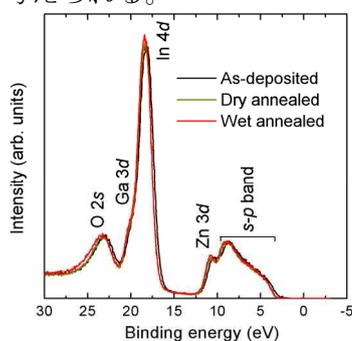


図1 As-deposited および乾燥・湿潤熱処理した a-IGZO 膜の価電子帯スペクトル

価電子帯上端はフェルミ準位から As-deposited で $\sim 2.9\text{eV}$ 、ドライアニール膜で $\sim 3.05\text{eV}$ 、湿潤アニール膜で $\sim 3.10\text{eV}$ と、熱処理試料においてシフトが観察された。このシフト量は、各内殻スペクトルで観察されたシフト量と一致していることから、フェルミ準位の変化を反映しているものと考えられる。

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。As-deposited において $>10^{19}\text{cm}^{-3}$ の状態が存在しているが熱処理により低減し、特に湿潤雰囲気ではより大幅に低減していることがわかった。

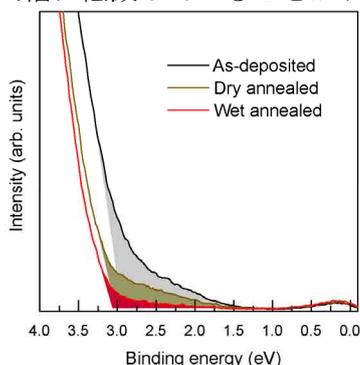


図2 As-deposited および乾燥・湿潤熱処理膜におけるバンドギャップ領域およびフェルミ準位近傍

また、O1s 内殻スペクトルより湿潤アニール処理した試料では Metal (In, Ga, Zn)-O 結合に由来する 530.9eV 付近のピークに加えて、 533eV 近傍に O-H 結合の存在を示唆するピークが観察された。以上のことから、湿潤アニールでは、欠陥準位を大幅に低減することができ、また一部は水素終端されている状態が示唆された。

図3に検出角度を変化させて測定した as-deposited 薄膜の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。ここで、 89deg. はバルク敏感(検出深さ $\sim 40\text{nm}$)、 10deg. は表面($<10\text{nm}$)敏感な光学配置になっている。

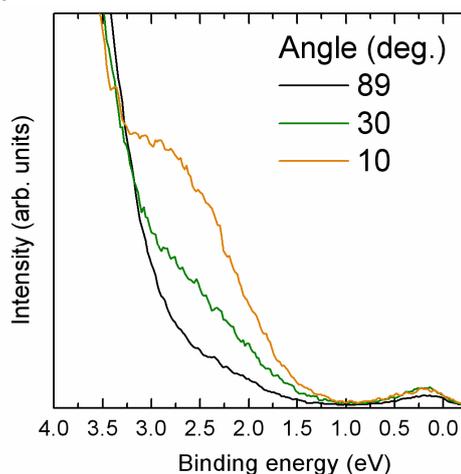


図3 As-deposited 膜におけるバンドギャップ領域を拡大した価電子帯スペクトルの角度依存性

薄膜表面に近づくほど、価電子帯近傍の状態密度が急激に増加していることがわかることから、表面近傍に高密度欠陥層の存在が示唆された。またこの表面欠陥層は熱処理により低減できることが実験的に確認された。

今後の課題: 本実験によりデバイス品質 a-IGZO における裾準位・ギャップ内準位の存在、またポスト熱処理によるそのギャップ内準位の低減を実験的に確認することができた。今後は、今回観察されたギャップ内欠陥準位および、フェルミレベル近傍の状態についても、その起源を含めて詳細に検討する必要がある。

参考文献

- 1) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* **432** (2004) 488
- 2) M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2006) 133512.
- 3) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 202117.