

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, 河野 研二
Satoshi Yasuno, Masayuki Inaba, Takazumi Hayakawa, Kenji Kohno

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

低酸素分圧下で成膜したアモルファス InGaZnO(a-IGZO)薄膜について、a-IGZO を構成する各金属元素の熱処理温度に対する局所構造の挙動を X 線吸収微細構造分析(XAFS)により調べた。Ga 原子周辺の動径分布関数から確認される酸素配位の第一隣接ピーク(Ga-O)では、熱処理の温度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認められた。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いと考えられる。このため熱処理前(as-deposited)の状態の In と Zn 原子周りは Ga に比べて酸素欠損が多く存在する可能性があり、これらが熱処理によって改善(酸素配位数が増加)したものと推定される。

キーワード： 酸化物半導体、a-IGZO、X 線吸収微細構造(XAFS)

背景と研究目的：

アモルファス酸化物半導体(a-InGaZnO など)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、実用化や量産化へ向けた動きが活発化している。一方で、バイアスストレスや光照射による閾値シフト、プロセスダメージを受けやすいことなど、安定性、信頼性で改善していくべき課題も多い[5-8]。これらの要因にはバンド内の準位(欠陥)が大きく関与してい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、トランジスタ特性や物理特性との相関関係を明確に把握することは、材料開発や TFT プロセスへのフィードバック、材質改善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-InGaZnO 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おり、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。そこで我々は、元素選択性のある XAFS(EXAFS)により各金属元素の動径分布関数から酸素配位数を比較することによって酸素欠損生成のメカニズムを明らかにすることを検討し(課題 No.2012A1759, BL14B2)、一定の成果を得てきた。今回の実験では成膜時の酸素分圧を減少させ、酸素欠損を意図的に導入したサンプルの熱処理による酸素配位数の変化や結合距離を比較することによって、酸素欠損生成のメカニズムや各金属-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。このとき、スパッタガス(Ar)中の酸素分圧を通常よりも低くした条件で成膜を実施した。ターゲットの組成比は In:Ga:Zn=1:1:1 である。成膜後、大気中で熱処理(350°C、500°C、700°C)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 に各熱処理温度における Ga-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した Ga 原子周りの動径構造関数(Radial Structure Function: RSF)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 500°C より高温では、Ga-Ga(Zn)に由来する第二近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。

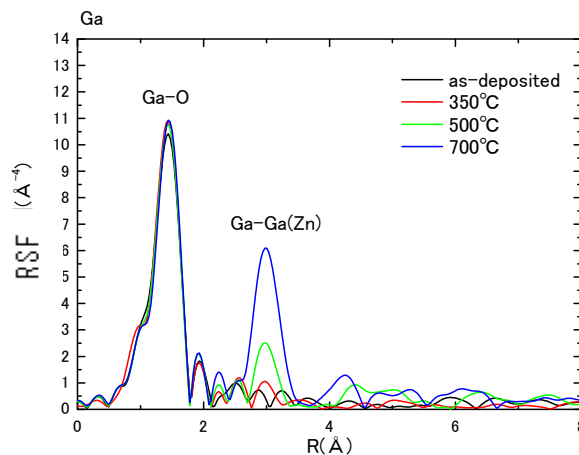


図 1. Ga 原子周辺の動径構造関数

図 2、3 には各熱処理温度における Zn-K 及び In-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した動径分布関数をそれぞれ示す。Ga と同様に 500°C より高温の熱処理で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、熱処理温度による変化が認められ、熱処理温度が増加するとピークの強度 (酸素配位数)が増加する傾向が認められている。

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 が最も小さ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。Ga-O は他の金属元素に比べて結合距離が小さいため結合エネルギーが大きいことが示唆される (In-O, Zn-O は結合エネルギーが小さい)。このため、In, Zn 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。これらのことから、熱処理前 (as-deposited) の状態の In, Zn 原子周りは Ga に比べて酸素欠損を多く含んでいた可能性があり、熱処理による酸素配位数の変化(増加)が顕著に認められ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と本実験の結果は矛盾しない。

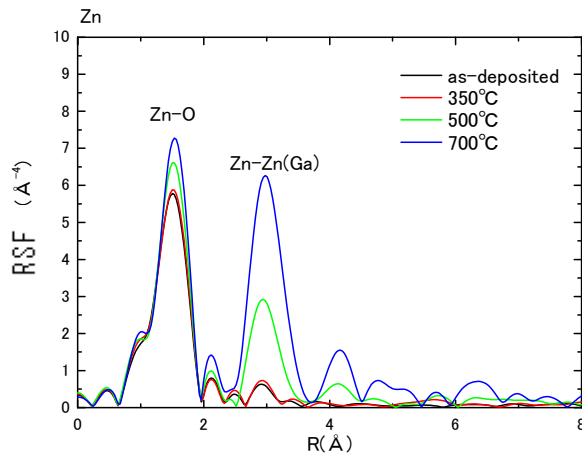


図 2. Zn 原子周辺の動径構造関数

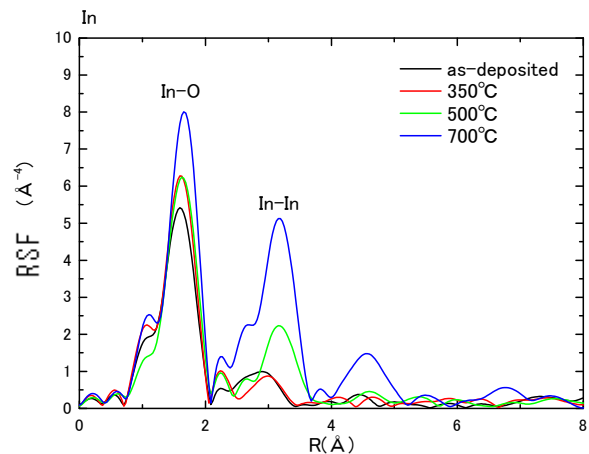


図 3. In 原子周辺の動径構造関数

今後の課題：

低酸素分圧下で成膜した a-IGZO における熱処理温度による各金属元素の局所構造の振る舞いが異なることが認められた。各金属元素(In, Zn, Ga)の特性、特質を現わした結果であり、XAFS が酸化物系アモルファス材料の評価に有効な手法となることを実証した。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)により、他の物理パラメーター(密度、組成)や電気特性(TFT 特性など)との相関性を考察することで、当該材料の物理的機構の解明に繋がりたいと考えている。

参考文献

- [1] K. Nomura, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 4303 (2006)
- [2] H. Yabuta, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112123 (2006)
- [3] J. K. Jeong, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 113505 (2007)
- [4] H. Q. Chiang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013503 (2005)
- [5] A. Suresh and J. F. Muth, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033502 (2008)
- [6] Y.-K. Moon, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 031301 (2009)
- [7] P. Görrn, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 063502 (2007)
- [8] K. Nomura, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192107 (2008)
- [9] T. Kamiya, et al., *Phys. Status Solids, A* **207** 1698 (2010)