

2013B1552

BL14B2

全反射蛍光 XAFS による a-InGaZnO 薄膜の局所構造解析 Local Structural Analysis of Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Films by Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure Technique

安野 聡, 稲葉 雅之, 小坂 修司
Satoshi Yasuno, Masayuki Inaba, Shuji Kosaka

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

アモルファス InGaZnO(以下、a-IGZO)における熱処理や Ar プラズマ処理に対する薄膜表面近傍の局所構造を調べるため全反射蛍光 XAFS 測定を実施した。Ga-K 吸収端及び Zn-K 吸収端から導出した動径構造関数から、熱処理有無による Metal (Ga, Zn)–O の結合距離や第一隣接ピーク強度などに有意な差異、変化は認められなかった。一方、Ar プラズマ処理によって Metal (Ga, Zn)–O の結合距離が僅かに大きくなる傾向が認められた。

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：

アモルファス酸化物半導体(a-IGZO 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^[1,2]。一方で、バイアスストレスや光照射による閾値シフト、TFT プロセス(エッチングや保護膜形成など)の影響で特性が劣化することなど、実用化へ向け安定性、信頼性で改善していくべき課題がある^[3,4]。特に a-IGZO では、TFT プロセスで実施されるドライエッチングに対する耐性が極めて弱いことが知られている^[5]。これまでに我々は、元素選択性のある XAFS(EXAFS)により各金属元素の動径構造関数から酸素配位数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を明らかにすることを検討し、一定の成果を得てきた^[6]。

本実験では、ドライエッチングの影響を受けやすい a-IGZO の表面近傍における局所構造を調べるため、全反射蛍光 XAFS による検討を行った。ダメージに関する a-IGZO の最表面の状態、配位数、結合距離などの情報を得てプロセス起因の劣化メカニズムを明らかにすることができれば、プロセスの改善やコストメリットの大きな工程(バックチャネルエッチ型)への転換、さらに材料開発における材料設計の方向性を明確にすることが可能であり、アモルファス酸化物半導体 TFT の実用化を加速することができるものと思われる。

実験：

(1)試料作成

Si 基板の上に a-IGZO 薄膜を DC スパッタリングにより 200 nm 成膜した。IGZO ターゲットは組成比 In:Ga:Zn=1:1:1 のものを使用した。成膜後、大気中で熱処理(350°C、1 時間)を実施した。また、ドライエッチングの影響を調べるため、一部の試料について Ar プラズマ中に試料を 1 分間曝露したものを準備し、大気との接触をさけるため測定直前まで Ar ガスを封入した密閉容器にて保管を行った(但し XAFS 測定は大気中で実施した)。全反射条件における入射ビームの試料上での広がり(フットプリント)を考慮して、試料サイズは 110 mm・20 mm 程度の大きさの試料を準備した。

(2)全反射蛍光 XAFS 測定

SPring-8 BL14B2にて全反射蛍光 XAFS測定を実施した。入射 X 線のビームサイズは 0.08 mm (V)・5 mm (H)である。a-IGZO 薄膜の構成金属元素の 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。分光器の結晶面

は、Ga-K 吸収端、Zn-K 吸収端は Si(111)、In-K 吸収端は Si(311)を使用した。また全反射蛍光 XAFS 測定前に試料の後方(X 線入射方向に対して)に設置されたイオンチェンバーを用いて X 線反射率測定を行った。X 線反射率測定の結果から全反射臨界角を求め、全反射条件にて全反射蛍光 XAFS 測定を実施した。In-K、Ga-K、Zn-K 吸収端の入射角条件はそれぞれ試料面に対して 0.04°、0.11°、0.14° であった。

深部(バルク)との比較を行うため、入射角度を 15°にした測定も実施したが、Si 基板からの回折ピークが出現し全反射条件との比較が困難なデータであったため、本報告ではデータを示していない。

結果および考察：

図 1 に熱処理有無及び Ar プラズマ処理後における In-K、Ga-K、Zn-K 吸収端の XAFS スペクトルを示す。各金属元素において、熱処理有無や Ar プラズマ処理有無でのスペクトルの立ち上がりエッジ位置や吸収端近傍のスペクトル形状に大きな差異は認められない。熱処理や Ar プラズマ処理が価数や配位構造には大きく影響しないことが推定される。一方、In-K 吸収端の高エネルギー側(28500 eV 以降)においては、試料間で大きく強度(バックグラウンド)の振る舞いが異なることが確認される。この要因として、エネルギーに依存した X 線の入射位置の変動が影響している可能性が考えられる。In-K 吸収端は他の吸収端に比べて全反射測定時の入射角度が浅いため、垂直方向の X 線の入射位置に変動が生じた場合、試料上で X 線が照射される位置が変化しやすい。このため、エネルギーによって試料上での照射位置がずれるまたは外れることによって信号強度の増減を引き起こした可能性が考えられる。またこのため In-K 吸収端については吸収端後のバックグラウンドを上手く引くことができず、EXAFS 振動の導出ができなかった。

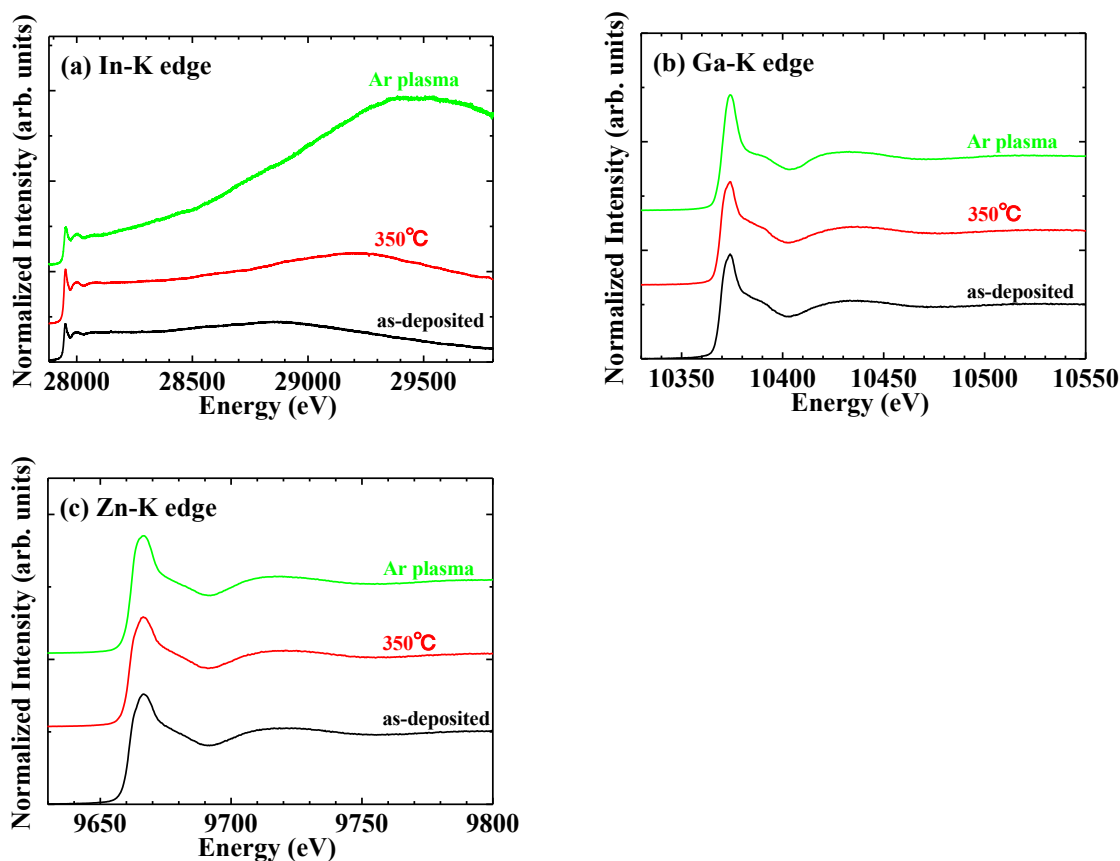


図 1 (a)In-K 吸収端、(b)Ga-K 吸収端、(c)Zn-K 吸収端の XAFS スペクトル

図 2 に Ga-K、Zn-K 吸収端から抽出した EXAFS 振動を示す。各試料を比較すると、試料間で EXAFS 振動の周期に大きな違いは認められない。

図 3 に EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数をそれぞれ示す(フーリエ変換の波数の範囲はそれぞれ 2~8 Å⁻¹とした)。各金属原子周辺において酸素配位(Metal-O)に由来する

第一隣接ピークが確認される。試料間において各第一隣接ピークの強度に大きな差異は認められない。各試料のパラメータを詳細に比較するため図3の動径構造関数に対してFEFFプログラム^[7,8]を使用したカーブフィッティングを行った。図4に一例としてZn-K及びGa-K吸収端のas-depositedのカーブフィッティング結果を示す。また表1、2に得られた各パラメータの結果を示す(R:結合距離、N:配位数、 σ^2 :Debye-Waller因子、 S_0^2 :Intrinsic loss factor、R-factor)。この時、配位数を固定し(Ga-K:Oの配位数5、Zn-K:Oの配位数5)、カーブフィッティングの範囲をそれぞれ1.0~2.5 Åとして解析を行った。試料間で各パラメータを比較すると、熱処理有無では、Debye-Waller因子やMetal (Ga, Zn)-O結合距離に有意な差異は認められない。一方、Arプラズマ処理をしたものについてはMetal (Ga, Zn)-Oの結合距離が僅かに大きくなる傾向が認められた。この結合距離の変化に関する物理的な解釈については現在のところはよく分かっていないが、Arプラズマ処理後のa-IGZO表面において価電子帯の裾準位が増加する傾向が確認されており^[9]、今回得られた結果との相関について明らかにする必要があると考えている。

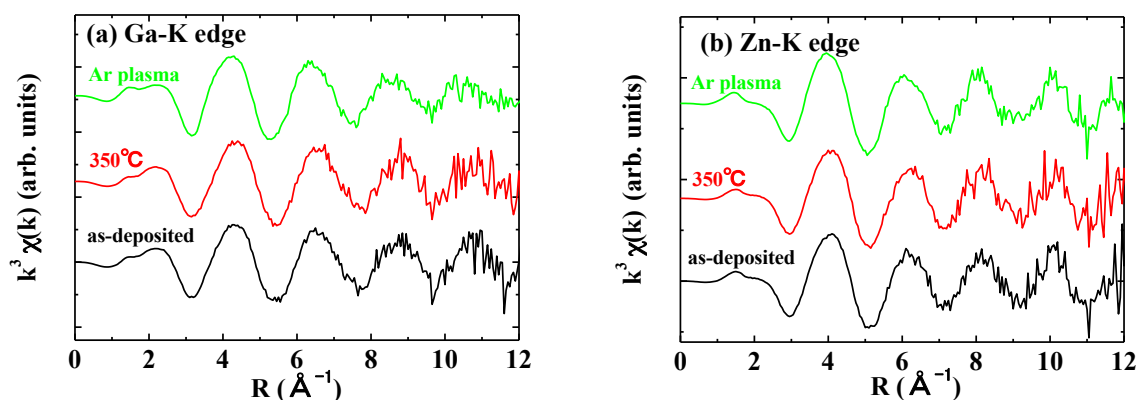


図2 (a)Ga-K吸収端、(b)Zn-K吸収端のEXAFS振動

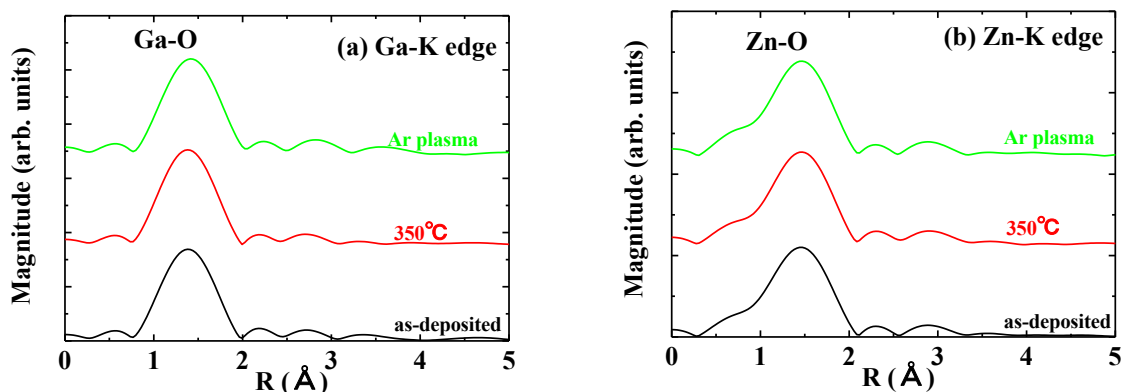


図3 (a)Ga-K吸収端、(b)Zn-K吸収端の動径構造関数

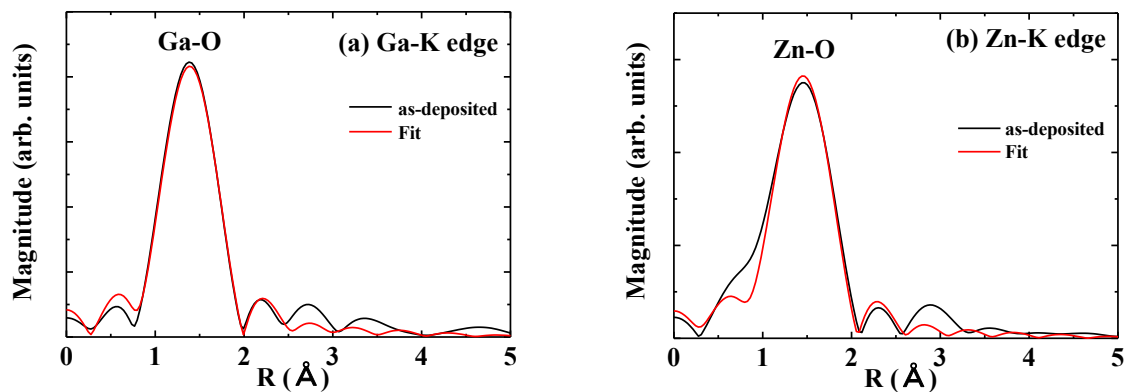


図4 (a)Ga-K edge as-deposited、(b)Zn-K edge as-depositedの動径構造関数の

カーブフィッティング結果

表 1 Ga-K 吸収端の動径構造関数のカーブフィッティング結果

	Ga-O				
	R(Å)	N	σ^2 (Å ²)	S ₀ ²	R-factor
as-deposited	1.88 ± 0.01	5	0.007 ± 0.002	0.86 ± 0.10	0.003
350°C	1.87 ± 0.01	5	0.006 ± 0.002	0.87 ± 0.13	0.004
Ar plasma	1.91 ± 0.01	5	0.006 ± 0.002	0.88 ± 0.12	0.007

表 2 Zn-K 吸収端の動径構造関数のカーブフィッティング結果

	Zn-O				
	R(Å)	N	σ^2 (Å ²)	S ₀ ²	R-factor
as-deposited	1.97 ± 0.01	5	0.010 ± 0.002	0.84 ± 0.10	0.004
350°C	1.97 ± 0.01	5	0.009 ± 0.002	0.81 ± 0.10	0.004
Ar plasma	1.99 ± 0.01	5	0.011 ± 0.002	0.96 ± 0.11	0.004

まとめと今後の課題：

全反射蛍光 XAFS により熱処理及び Ar プラズマ処理による a-IGZO 薄膜の最表面近傍における金属元素の局所構造への影響を評価した。この結果、Ar プラズマ処理によって Metal (Ga, Zn) - O の結合距離が僅かに変化する事が分かった。全反射蛍光 XAFS が酸化物系アモルファス材料の表面近傍の評価に有効な手法となることを実証した。一方で、バルク領域(入射角度の大きい条件)の測定で Si 基板の回折ピークが出現する事や In-K 吸収端 XAFS スペクトルではビーム入射位置の変動によるエネルギーに依存したバックグラウンド強度の変化等の課題が有る事も分かった。サンプル構造や測定条件の最適化、ビーム位置変動の低減などの検討が必要と考えている。

また、今回は Ar プラズマ処理後の試料の測定を大気中にて実施したが、より正確な評価のためには、処理から測定までの一連の作業を大気非曝露で実施できるような検討も必要と考えている。

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] A. Suresh and J. F. Muth, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 033502 (2008)
- [4] 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)
- [5] 雲見日出也, 応用物理, **79**, 981 (2010)
- [6] S. Yasuno, M. Inaba, S. Kosaka, S. Morita, A. Hino, K. Hayashi, T. Kugimiya, Y. Taniguchi and I. Hirose, *Proceedings of the 20th IDW* (Society for Information Display), 617 (2013)
- [7] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005)
- [8] M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 322 (2001)
- [9] S. Yasuno, T. Kita, S. Morita, A. Hino, K. Hayashi, T. Kugimiya, and S. Sumie, *IEICE Transactions on Electronics*, **E95-C**, 1724-1 (2012)

©JASRI

(Received: April 29, 2014; Early edition: February 25, 2016;
Accepted: June 24, 2016; Published: July 25, 2016)