

硬 X 線光電子分光法を用いた Metal/a-InGaZnO 構造の界面状態解析 Evaluation of Electronic State at Metal/a-InGaZnO Interface by using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

安野 聡^a, 森田 晋也^a, 前田 剛彰^a, 高橋 真^b 釘宮 敏洋^a
Satoshi Yasuno^a, Shinya Morita^a, Takeaki Maeda^a, Shin Takahashi^b, Toshihiro Kugimiya^a

^a㈱神戸製鋼所, ^b㈱コベルコ科研

^aKobe Steel, Ltd., ^bKobelco Research Institute, Inc.

硬 X 線光電子分光法により Metal (電極)/a-InGaZnO (IGZO) の界面状態解析を実施した。硬 X 線領域の励起光を用いることでプローブの進入深さを深くすることが可能となり、界面近傍や試料深部を非破壊で評価することができる。この結果、電極材料の構成元素が異なることによって、界面近傍における電極構成元素や a-IGZO の構成元素の酸化状態に差異が確認された。電極に Ti を適用した場合は、界面近傍に In メタル層 (還元層) と Ti 酸化層が形成される可能性のあることがわかった。一方、Mo を電極材料として用いた場合には、In メタル層は確認されなかった。

キーワード： 酸化物半導体、IGZO、硬 X 線光電子分光

背景と研究目的：

IGZO (InGaZnO) に代表される酸化物半導体は、室温スパッタ成膜により大面積製膜が可能な事に加え、移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えることから次世代大型高解像度の TV 向け半導体材料として注目されている[1-4]。一方で、バイアスストレスによる V_{th} シフトに見られるように、安定性、信頼性で改善していくべき事項があり、実用化へ向けた課題も多い[5-7]。また特に、本材料は表面や界面状態に非常に敏感であり、各種プロセスによる影響 (ダメージ) が大きいことが問題となっている。特に電極 (ソース・ドレイン) /酸化物半導体界面における状態の影響で、TFT 特性のばらつきが大きくなるとの報告もある[8]。しかしながら、業界では実際に界面がどのような結合状態になっているかを詳細に把握していないのが現状である。酸化物半導体の最大の課題である安定性、信頼性に大きく関与する界面近傍の結合状態を明確に把握し、TFT 特性やストレス耐性との相関が得られれば、材料開発における方向性を明確にすることが可能であり、開発の迅速化、新規材料のアイデアへ繋がる可能性があると考えられる。

元素の結合状態分析には XPS が最適な手法の 1 つであると考えられるが、一般的な軟 X 線励起の XPS では分析深さが数 nm と極めて浅い。そのため、金属電極/a-IGZO 界面を分析するにはイオンエッチングを使用する必要があるが、イオン照射によって化学結合状態が変化するリスクを伴うため、正確な評価が実施できていないのが現状である。一方、硬 X 線領域の励起光を用いれば、プローブの進入深さを深くすることが可能で、これまでは不可能であった金属電極/a-IGZO 界面近傍を非破壊で測定することが可能と考えられる。このため、本課題では硬 X 線光電子分光により、金属電極/a-IGZO 界面近傍やバルクにおける詳細な結合状態に関する情報を調べることを目的として検討を行った。

実験：

(1) 試料

本課題で使用した試料構造を図 1 に示す。熱酸化膜付 Si 基板上に a-IGZO 薄膜を DC スパッタリングにより 100nm 成膜し、大気中にて 350°C の熱処理を実施した。次に、a-IGZO 薄膜上に各電極膜 (Ti, Mo) 10nm を DC スパッタにより成膜し、 N_2 雰囲気にて、300°C の熱処理を実施したものを分析に供した。

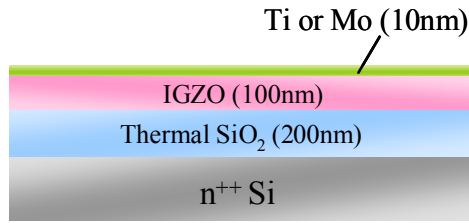


図 1. 試料構造の模式図

(2) 硬 X 線光電子分光

測定は BL46XU ビームラインの硬 X 線光電子分光装置を用いた。条件は以下の通りである。

- X 線エネルギー:7939eV
- X 線入射角:10°
- 光電子検出角 (TOA:Take off angle) :15°, 30°, 80°

表面近傍、界面近傍、バルクにおける状態を把握するために、TOA は 15°、30°、80° の 3 条件で測定を実施した。

結果および考察：

(1) Ti 電極構造

Ti(10nm)/a-IGZO 構造における In3d 及び Ti1s の光電子スペクトルを図 2 にそれぞれ示す。In3d スペクトルより、7493~7494eV (Kinetic energy) 近傍に In-Oxide と考えられるピークが確認された。これは主に、a-IGZO 薄膜もしくは金属電極中へ拡散した In が酸化されているもの (金属電極膜厚が薄く膜全体が酸化されている可能性があるため) に起因すると推定される。その他、7495eV 近傍に In メタル成分と考えられるピークが確認された。TOA の大きなものほど、メタル成分のピークが大きくなることから、界面近傍から深さ方向において、In のメタル層が形成されていることが予想される。Ti1s では、Ti 電極膜厚が薄く、また表層の Ti 酸化層との切り分けが困難であるため断定はできないが、深部 (TOA=80°) においても Ti-Oxide と考えられるピークが確認されることから、Ti/a-IGZO 界面近傍にも Ti 酸化層が形成されていることが予想される。この酸素の供給源としては a-IGZO が考えられる。Ti によって a-IGZO から酸素が奪われる (還元される) ことにより界面近傍に In メタル層及び Ti 酸化層が形成されたと推定される。a-IGZO を構成する他の元素の光電子スペクトル (Zn2p、Ga2p) については (Zn2p についてはピークシフト量が小さい点もあり、今回の評価で a-IGZO 中の Zn が還元されていないと断定することは困難である)、メタル成分と考えられる顕著なピークは確認されなかった。

(2) Mo 電極構造

Mo (10nm)/a-IGZO 構造における In3d 及び Mo3d の光電子スペクトルを図 3 にそれぞれ示す。7493~7494eV 近傍に In-Oxide と考えられるピークは確認されるものの、Ti 電極構造で確認された In メタル成分と考えられるピークは確認されなかった。これらのことから、Mo 電極によっては、界面近傍での In の還元反応などが起こっていない可能性が示唆された。他の元素 (Zn2p、Ga2p) についても、メタル成分と考えられる顕著なピークは確認されなかった (Zn2p については上記と同様の理由に付き Zn メタル層が存在しないとの判断は困難である)。

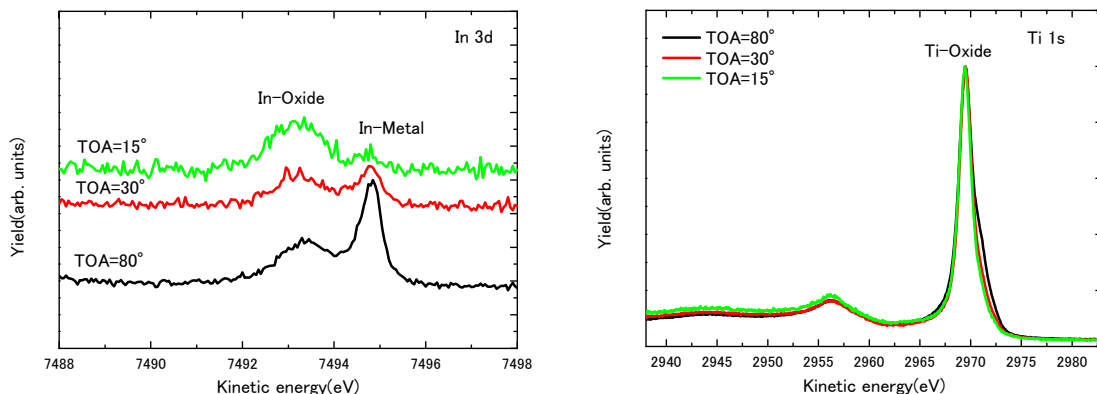


図 2. Ti (10nm) /IGZO の In3d 及び Ti1s の各検出角度における光電子スペクトル

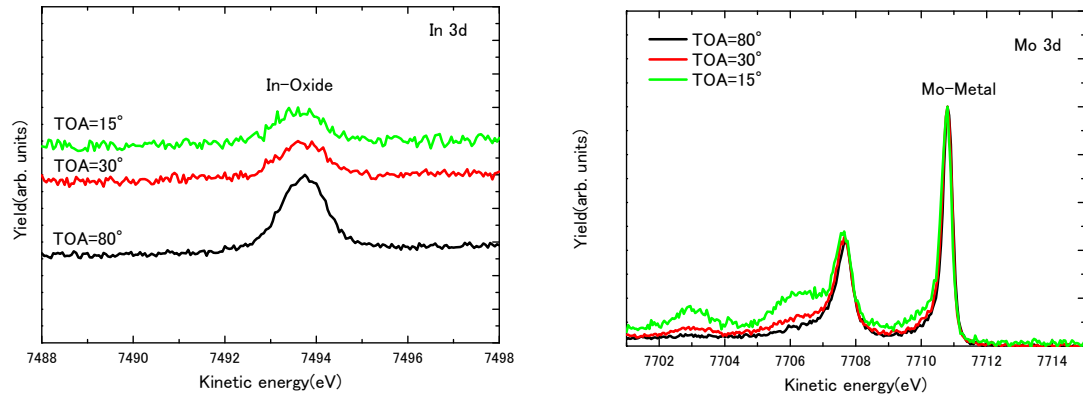


図 3. Mo (10nm) /IGZO の In3d 及び Mo3d の各検出角度における光電子スペクトル

放射光を励起光源とした硬 X 線光電子分光により、埋もれた界面および界面より深い位置に存在する In 及びその他元素の結合状態を非破壊で評価した。これにより、特に電極に Ti を適用した場合は、界面近傍に In メタル層（還元層）や Ti 酸化層が形成されることを確認した。TFT 特性において Ti と Mo を比較した場合、Ti を電極して使用した方が V_{th} のばらつきが大きいことが報告[8]されており、電極/a-IGZO の界面状態が TFT 特性に影響する可能性が示唆された。

今後の課題：

今回の結果により、電極を構成する元素の違いにより電極/a-IGZO の界面状態が異なることが示唆された。さらに取得したデータの詳細な解析のため、各元素の各 TOA における分析深さの推定を行う必要がある。

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] 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] T. Araki, et.al., “Highly Reliable Oxide-Semiconductor TFT for AM-OLED Display”, SID’10 DIGEST p1033-1036