



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2011I003
研究責任者： 谷島幹男、日本ゼオン株式会社 総合開発センター
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-3B, 13A
利用期間： 2011年10月～2012年6月

アモルファスシリコン表面の構造と価電子バンドに関する研究 Analysis of structure and valence band of the amorphous silicon surface

黒柳健次¹、前田太志¹、腰山雅巳¹、谷島幹男¹、小澤健一²
Kenji Kuroyanagi¹, Futoshi Maeda¹, Masami Koshiyama¹, Mikio Yajima¹, Kenichi Ozawa²

¹日本ゼオン株式会社 総合開発センター、²東京工業大学
¹ZEON CORPORATION Research & Development Center, ²Tokyo Institute of Technology

アブストラクト： 使用環境や使用期間に依存した薄膜トランジスタ(TFT)の電気特性の悪化因子を特定するため、フッ酸前処理と高温高湿処理によるアモルファスシリコンの酸化状態と価電子バンド構造への影響を光電子分光により検証した。空気酸化による二酸化シリコン膜で被覆されたアモルファスシリコン表面は高温高湿処理により酸化が進行する。この表面では Si^{4+} が表面領域では支配的な成分であるが、高温高湿処理では、 Si^{3+} の増加が認められた。一方、フッ酸処理を施した表面では Si^{3+} が主成分となり、高温高湿処理でも酸化の進行が限定的であることが明らかとなった。高温高湿処理による組成変化は、しかしながら、電気特性を決めるフェルミ準位近傍の状態密度に大きな影響を与えていないことが分かった。

Effects of the hydrofluoric acid (HF) treatment and moist-heat aging on oxidation states and valence band structures of amorphous silicon (a-Si) are examined by photoelectron spectroscopy in order to elucidate the cause of operation-related degradation of thin-film transistors. Moist-heat aging induces further oxidation of the a-Si surface, which is covered with a SiO_2 film formed by air oxidization. Although the Si^{4+} species are dominant on this surface, the aging treatment results in the increase in the amount of Si^{3+} species. The HF treated surface is mainly composed of the Si^{3+} species, and oxidation by the aging treatment is limited on this surface. Aging-induced changes on the surface composition are found not to affect the density of states near the Fermi level.

キーワード： アモルファスシリコン、サブオキシド、欠陥準位、光電子分光、価電子バンド

1. はじめに：

ユビキタス社会の到来により、情報ネットワークや情報端末が急速に普及し、これらの情報機器の根幹をなす薄膜トランジスタ (TFT) などの半導体デバイスはより高い信頼性が求められている。当社ではフラットパネルディスプレイや半導体の省エネルギー化や製造コスト低減を図ることができる塗布型の有機絶縁材料の開発を行っており、TFTや有機EL、太陽電池などの半導体デバイス用保護膜としての用途展開を見込んでいる。しかし、当社の材料を用いた TFT デバイスの加速寿命試験 (高温高湿処理：以下 HH 処理と略す) を行ったところ、トランジスタがオフの状態でも微弱電流 (リーク電流) が流れてオンの状態になるという故障モードが従来

の無機保護膜と比べて短時間で発生することが分かった。当社では、リークの発生原因をトランジスタ特性から解析を行った結果、半導体層で欠陥準位を生成している可能性が高いことを見出した。

TFT の半導体層として用いられているアモルファスシリコン (以下 a-Si と略す) は表面酸化によって SiO_2 膜で覆われている。 SiO_2 はエネルギーバンドギャップが $\sim 9\text{eV}$ と大きいために、絶縁体として良好な電気特性を示す。ただし、 $\text{SiO}_2/\text{a-Si}$ 界面にはサブオキシド $\text{SiO}_{0.5}$ (Si^+)、 $\text{SiO}(\text{Si}^{2+})$ 、 $\text{SiO}_{1.5}$ (Si^{3+}) が構造/組成遷移領域として存在している。この遷移領域では格子歪みが発生するために点欠陥が発生し、欠陥準位が生成すると言われている^[1]。当社では、高温高湿

処理によって、この欠陥準位が増えるためリークパスが形成されたと推定している。また、a-Si表面をフッ酸処理した TFT デバイスは HH 処理後もオフ状態でリークしにくいことが実験的に確認されている。このことから、a-Si 表面の構造がリークと深く関わっていると考えている。欠陥準位の形成が光電子分光法で確認できれば、欠陥構造の特定と欠陥量の定量が可能となり、材料開発を行ううえでの設計指針としての活用が期待される。

本研究では、フッ酸処理と高温高湿処理による a-Si 表面の化学構造の変化と価電子バンド構造との相関を調べた。

2. 実験 :

実験に用いた a-Si/Si 基板は KST world 社から購入した。a-Si の膜厚は 200nm、Si 基板は n 型で抵抗率は $<0.02\Omega\text{cm}$ であった。解析に用いた試料の処理条件を Table.1 に示す。試料サイズは $5\times 10\text{mm}$ とし、一つの試料ホルダーに 2 検体取り付けた (Fig.1)。

Table.1 測定試料の処理条件

試料番号	フッ酸処理	HH処理時間 (hr)
1-1	なし	0
1-2		8
1-3		24
1-4		289
2-1	あり	0
2-2		8
2-3		24
2-4		289

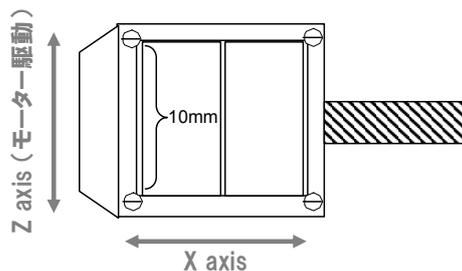


Fig.1 試料ホルダーの形状と駆動軸。

実験は、BL-3Bにて Si 2p 光電子スペクトルと価電子バンドの光電子スペクトルの測定を行った。Si 2p 光電子スペクトルの測定は、135eVの光を試料に照射し、光電子の検出角度（試料面の法線方向に対する角度）は 0deg と 50deg でそれぞれ実施した。価電子バンドスペクトルの測定は、110eVの光を試料に照射し、光電子の検出角度は 0deg で実施した。また、得られた光電子スペク

トルの運動エネルギーを結合エネルギーに変換するため、試料ステージの金属部分でフェルミエッジの運動エネルギーを計測し、入射光のエネルギーを正確に求めた。

検討を重ねる中で、試料は長時間光を照射するとスペクトル形状が変化したことから、表面状態が光により変化することが明らかとなった。そこで、光照射による表面状態の変化を抑えるために、試料を Z 軸方向に等速で動かしながら測定を行った。試料の移動速度は 10mm/15min とした。また、同一試料を異なる条件で測定した際は、X 軸をずらし同一の場所を避けるように留意した。

3. 結果および考察 :

3-1. フッ酸未処理 a-Si の解析結果

Fig.2 にフッ酸処理を施さない a-Si 表面を HH 処理した試料の Si 2p 光電子スペクトルを示す。HH 処理を行うことでピーク形状がわずかに変化した。光電子の検出角度を変えて測定したが、Normal Emission と大きな違いは見られなかった (Fig.2b)。運動エネルギーが 30eV の光電子の SiO₂ 中での平均自由行程 (λ) はおよそ 12Å である^[2]。このことから、3 λ に相当する 36Å までは少なくとも HH 処理の影響を受けていることが分かった。

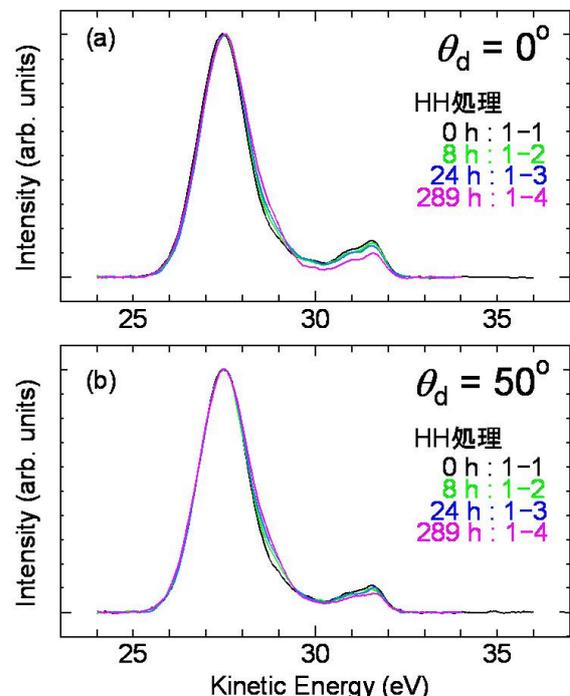


Fig.2 サンプル1シリーズの Si 2p 光電子スペクトル。(a) $\theta_d = 0\text{deg}$, (b) $\theta_d = 50\text{deg}$ 。

Fig.2b のスペクトルを波形分離した結果を Fig.3 に示す。波形分離のフィッティングは、Si 2pが5成分(Si^0 , Si^+ , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+})があると仮定し、スピン軌道分裂幅は0.6eV、ブランチの強度比は2:1で固定して行った。ピーク関数は Gaussian を使用した。各成分の割合を比較したところ、HH 処理時間の増大につれて、 Si^0 成分が減少し、 Si^{3+} 成分が増加する傾向が見られた(Fig.3e)。

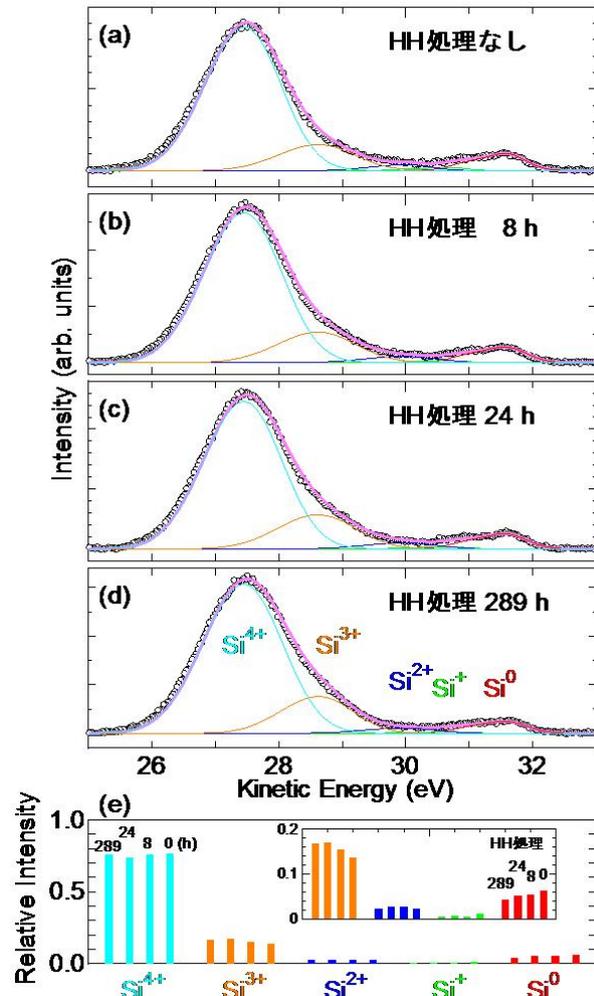


Fig.3 サンプル 1 シリーズの Si 2p 光電子スペクトルの波形分離の結果[(a)1-1, (b)1-2, (c)1-3, (d)1-4]と、各成分の割合(e)。

次に、サブオキシドの生成による欠陥準位の存在を確認するため、価電子バンドの測定を行った(Fig.4)。リークパスとなるような欠陥準位が存在していれば、フェルミ準位(結合エネルギー0eV)近傍に欠陥準位由来の状態密度が観測されると予想したが、そのようなデータは得られなかった。なお、価電子バンド測定における光電子の平均自由行程は7.7Åであり、3λではおよそ23Åである。これは光電子検出角度が50degのSi 2p測定における表面からの光電子の脱出深さとほぼ一致しており、Fig.4の価電子バ

ンドスペクトルは Si^{3+} の構造を含んでいることは間違いない。しかし、HH 処理前後での構造変化は非常に微小であるため、明確な差異として現れなかったと思われる。

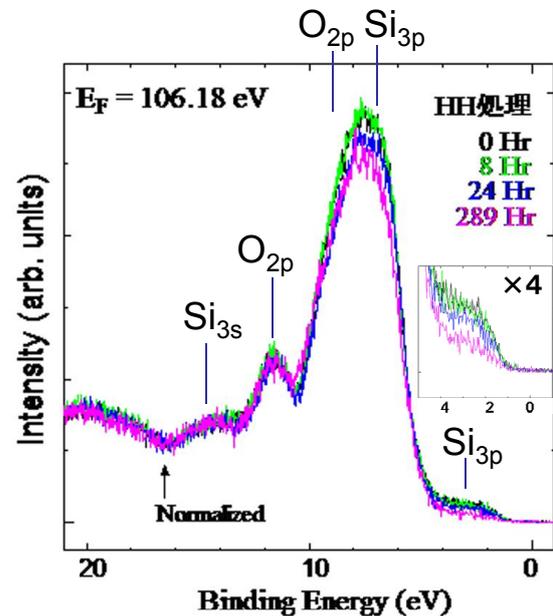


Fig.4 サンプル 1 シリーズの価電子バンドスペクトル。

3-2. フッ酸処理 a-Si の解析結果

フッ酸処理を施した a-Si 表面を HH 処理して作製した試料の Si 2p 光電子スペクトルを波形分離した結果を Fig.5 に示す。HH 処理の有無や時間に関わらず、 Si^{3+} が主成分であった。Fig.5 は光電子検出角度が50degのスペクトルであるが、0degでも Si^{3+} が主成分であった。結晶性シリコン表面の酸化状態の解析は種々報告されているが^{[3]-[8]}、 Si^{3+} が特異的に形成された報告はない。なぜこのような構造が形成されたかは不明であるが、サブオキシドを有する試料を解析対象とすることができた。

次に、価電子バンドスペクトルを測定した結果を Fig.6 に示す。サンプル 1 シリーズ(Fig.4)と比較すると18eVに特徴的なピークが見られ、10eV付近のピーク形状にも違いが見られた。これらのピークがどのような価電子バンド構造を反映しているか詳細は不明であるが、 Si^{3+} に起因していると考えられる。

フッ酸処理した a-Si を用いた TFT デバイスが HH 処理後も良好な電気特性を示す理由として、a-Si 表面の酸化状態が大きく異なることが挙げられる。

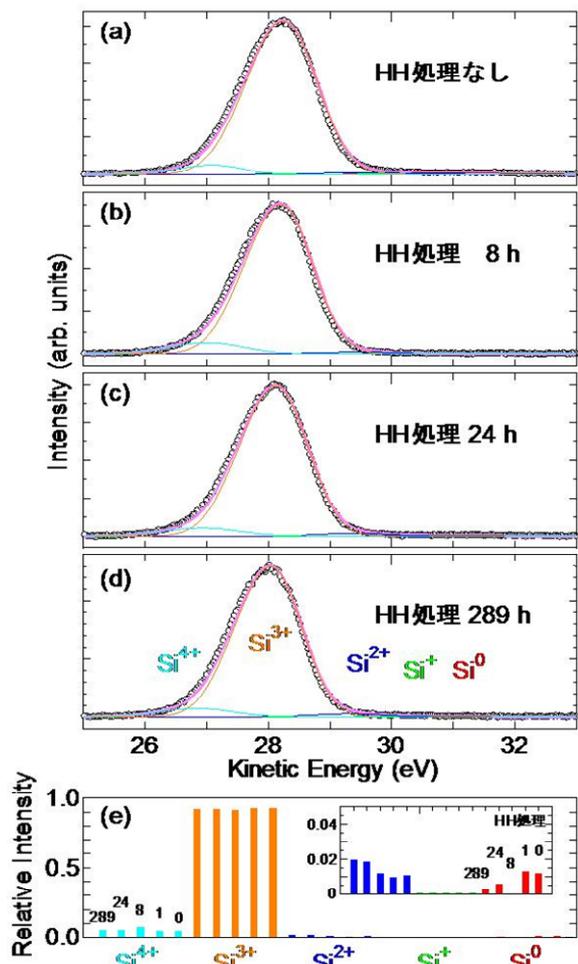


Fig.5 サンプル 2 シリーズの Si 2p 光電子スペクトルの波形分離の結果[(a)2-1, (b)2-2, (c)2-3, (d)2-4]と、各成分の割合(e)。

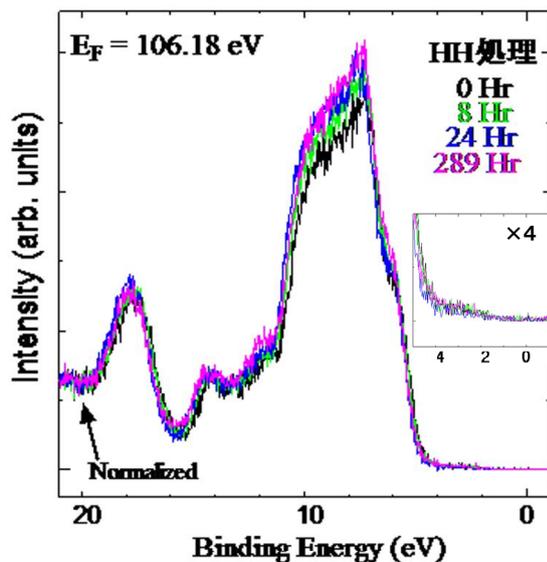


Fig.6 サンプル 2 シリーズの価電子バンドスペクトル。

3-3. 光照射による構造変化

最後に、光照射による構造変化について報告する。サンプル 2-2 を用いて、試料を走査しながら測定した Si 2p 光電子スペクトル(Fresh)と、試料を動かさずに 30 分間光照射したのちに測定した Si 2p 光電子スペクトル(exposed for 30min)を Fig.7 に示す。光を照射し続けることで Si 酸化成分に由来するピークは Si^{3+} から Si^{4+} の位置にシフトすることが分かった。

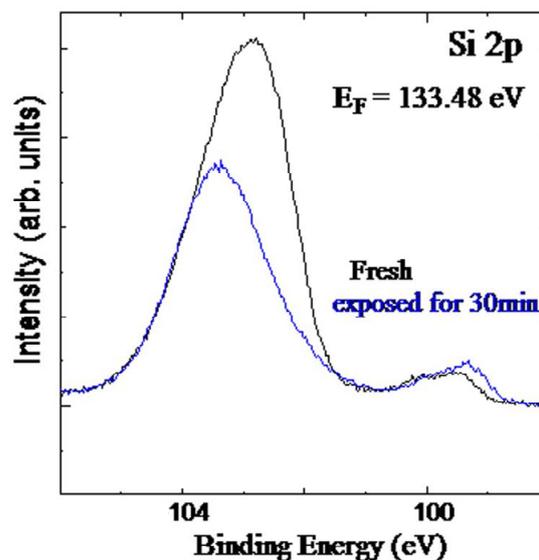


Fig.7 サンプル 2-2 の光照射による Si 2p 光電子スペクトルの構造変化 ($\theta_d = 0\text{deg}$)。

同様の測定を価電子バンドでも行った(Fig.8)。30 分間光を照射したのちに測定したスペクトルはサンプル 1 シリーズの価電子バンドスペクトルに近い形状を示した。

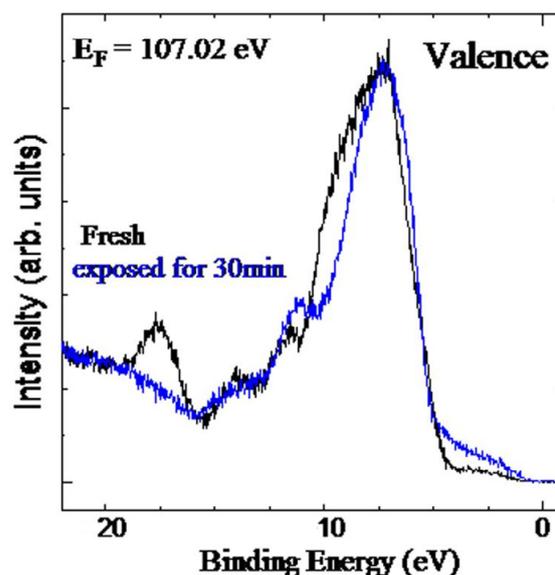


Fig.8 サンプル 2-2 の光照射による価電子バンドスペクトルの構造変化。

この光照射によるスペクトル変化の原因として、次の2つが考えられる。1つは、光照射によって原子構造の変化が誘起され、 Si^{3+} が Si^{4+} となったという考えであり、もう1つは、最表面に存在する Si^{3+} 層が光照射によって脱離してその下層に存在している Si^{4+} 層が露出したという考えである。今回、実験を行ったBL-3Bの分析チャンパーには質量分析計が備わっており、光を照射した際の質量分析を実施したところ、光照射前後でチャンパー内の質量成分はほとんど変化が見られなかった。しかし、検出器の取り付け位置や装置性能による感度不足も懸念されるため、後者の考えを否定するまでには至っていない。いずれにせよ、今回測定した試料は光照射の影響を受けることが明らかとなり、その影響を抑える手段として試料を走査しながら測定することが有効であることが確認できた。

4. まとめ：

本研究では、フッ酸処理やHH処理を施したa-Siの結合状態と価電子バンドスペクトルの測定をおこない、TFTデバイスの電気特性との関係について調査した。HH処理後に電気特性が悪化するフッ酸未処理のa-Siは、HH処理でサブオキサイド成分がわずかに増えることが分かった。一方、HH処理後も電気特性が良好なフッ酸処理したa-Siの表面構造は特異な構造を形成しており、HH処理後もその構造に大きな変化は見られなかった。この試料は光を照射し続けるとスペクトル形状が変化してしまうことが判明し、試料を動かしながら測定することでこの変化を抑えることができた。当初の狙いでは、電気特性の違いが価電子バンドスペクトルに反映することを期待したが、残念ながら相関は見られなかった。これは、電気特性と光電子分光では状態変化に対する感度が大きく違うことが原因として考えられる。もしくは、光電子分光で測定している深さよりも深い場所がリークパスとなっている可能性も考えられる。

電気特性と化学状態を結びつけることは、信頼性の高いデバイスを設計するうえで、意義のある試みであると考えている。今後も放射光分析に限らず、様々な分析手法を駆使して、本課題に取り組んでいく。

参考文献

- [1] E. Kobeda and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. B7, 163 (1989)
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. Interface Anal. 17, 927 (1991)

- [3] P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner, and N. M. Johnson, J. Appl. Phys. 61, 629 (1987)
- [4] T. Hattori and T. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 43, 407 (1983)
- [5] M. Tabe, T. T. Chiang, I. Lindau, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B 34, 2706 (1986)
- [6] G. Hollinger and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B 28, 3651 (1983)
- [7] G. Hollinger and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. 44, 93 (1984)
- [8] W. Braun and H. Huhlenbeck, Surface Sci. 180, 279 (1987)

成果発表状況：

なし