



課題番号： 2012I007
研究責任者： 堀内 諭史 一般財団法人材料科学技術振興財団
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-7C,9A,12C
利用期間： 2012年10月～2013年3月

酸化物半導体の XAFS による局所構造解析 Local Structure Analysis of Oxide Semiconductors: X-ray absorption fine structure Study

堀内 諭史, 田中 竜也, 櫻本 和弘
Satoshi Horiuchi, Tatsuya Tanaka, Kazuhiro Sakuramoto

一般財団法人材料科学技術振興財団
Foundation for Promotion of Material Science and Technology of Japan

アブストラクト： 酸化物半導体 In-Ga-Zn-O(IGZO)の局所構造解析を XAFS(X-ray absorption fine structure)によって行った。はじめに、Zn-K 端 XANES(X-ray absorption near edge structure)スペクトルの比較から、IGZO 薄膜における Zn の価数及び構造秩序性について議論した。続いて、IGZO 薄膜の Zn-K 端 EXAFS(Extended XAFS)スペクトル解析から以下の結果が得られた。i) 第一配位 (Zn-O) の原子間距離は InGaZnO₄ 結晶とほぼ同じ値となる。一方で第一配位の配位数は~4.5 となり結晶 (N=5) から僅かな減少が見られた。ii) Zn-K 端 EXAFS スペクトルには最近接 Zn-O 起因のピークのみが確認され、第二配位以遠の中間秩序構造が崩れていることが分かった。

The local structure of oxide semiconductor In-Ga-Zn-O(IGZO) was examined by XAFS(X-ray absorption fine structure). We first compare Zn K-edge XANES(X-ray absorption near edge structure) spectra of IGZO film with those of various oxide semiconductors. We thereby discuss valence of Zn atoms and structural order of IGZO film. We subsequently analyze Zn K-edge EXAFS(Extended XAFS) of IGZO film and obtain following results; i) The first coordination distance from Zn atom(Zn-O) agrees well with that of InGaZnO₄ crystal and the coordination number is ~4.5 which is slightly smaller than that of InGaZnO₄ crystal (N=5). ii) Only the nearest neighbor Zn-O peak is observed in Zn K-edge EXAFS spectra. This indicates that the medium range ordering at distances equal to or longer than the next nearest neighbor is nearly lost around the Zn atoms in IGZO film.

キーワード： 酸化物半導体、IGZO、薄膜、EXAFS

1. はじめに： 近年、In-Ga-Zn-O(IGZO)に代表される酸化物半導体の研究開発が世界中で盛んに進められている。Thin-Film-Transistor (TFT) の n チャネル層として IGZO を用いたとき、従来の Si 系の材料と比較して以下に代表されるような著しいメリットがある。

1. 高電界効果移動度 $> 10\text{cm}^2/\text{Vs}$
2. サブスレショルドスイング値が小さく、低電圧駆動が可能
3. 均一性が高く、大面積なフラットパネルディスプレイ (FPD) 等への応用が期待される
4. 高温成膜が不要なため、基板選択の自由度が大きい

しかしながら、長時間使用や光・水分の影響によってしきい値電圧がシフトすること等の

TFT 特性の安定性が実用に向けた課題として残されている。

一般に IGZO 等の酸化物半導体は熱処理等の成膜条件を変えることによって、アモルファス、結晶、および 2 つの中間的な状態を取り得ることが知られている。

また、IGZO においてはキャリア輸送を担う伝導帯下端の状態が空間的に広がった等方的な In5s 軌道を主としており、異方性の高い sp^3 混成軌道から構成される Si 系材料と比較して、結晶性の低下に伴う移動度の減少が小さい[1]。

これまで弊団では IGZO 薄膜に対して、XRD (X 線回折法) や TEM (透過電子顕微鏡法) によって、成膜条件と結晶性の定性的な相関を確認してきたが、それだけでは十分な知見が得ら

れなかった。

本研究の主目的は、先行研究[2]に倣い、IGZO 薄膜について、金属元素周囲の局所的な構造（原子間距離、配位数）を EXAFS によって明らかにすることで IGZO 成膜メカニズムに関する知見を得ることである。

本研究を通じて得られる学術的貢献に加えて、弊団は分析サービスを各種研究機関に提供する事業も行っており、XAFS 測定による課題解決の取組みをアピールし、分析サービスのひとつとして確立及び展開することも目的の一つとしている。

2. 実験： 試料はガラス基板上にスパッタ成膜されたIGZO薄膜（30nm）を用いた。標準試料としてZnO,InGaZnO₄の粉末結晶も同時に測定した。

XAFS測定はBL-7C,9A,12Cにて行い、粉末試料についてはBN粉末で希釈し、ペレットを形成後に透過法にて、IGZO薄膜については19素子半導体検出器（SSD）を用いた蛍光法にて測定を行った。以下の測定は全て室温で行った。本研究ではZn-K端（9.66keV）XAFS測定より、Zn周囲の局所構造解析に集中して取り組んだ。

また、XRDより結晶性が確認されたIGZO薄膜について試料表面に対する入射電場ベクトルの向きを変え、配向性に関する情報が得られるか偏光依存性についても評価した。

3. 結果および考察：

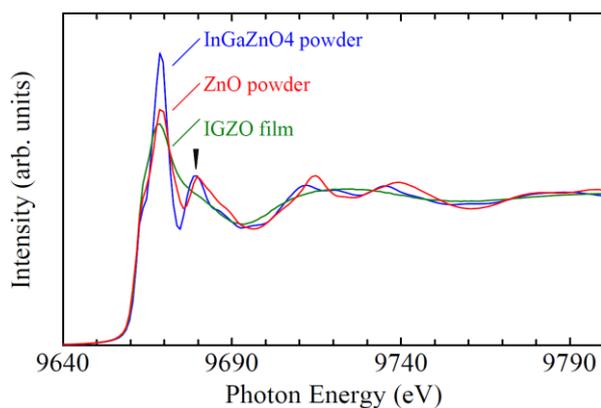


図 1 ZnO,InGaZnO₄ 粉末結晶及び IGZO 薄膜の Zn-K 端 XANES スペクトル

図 1 に ZnO,InGaZnO₄ 粉末結晶及び IGZO 薄膜について、Zn-K 端 XANES を示す。なお、本 IGZO 薄膜は XRD 及び TEM 観察から結晶性は確認されていない。

吸収端立上り位置は全試料で顕著な差は見られず、InGaZnO₄ 粉末結晶、IGZO 薄膜ともに Zn

の価数は ZnO と同じ 2 価で存在していると考えられる。

また、InGaZnO₄ 粉末結晶と比較して IGZO 薄膜ではスペクトル構造がブロードになっており、FEFF8 を用いた理論計算[3]からは 9679eV 付近の構造（図中矢印）が構造秩序性の指標とされており、IGZO 薄膜では構造秩序性が低下していることが推測され、XRD,TEM 観察の結果を裏付けた。

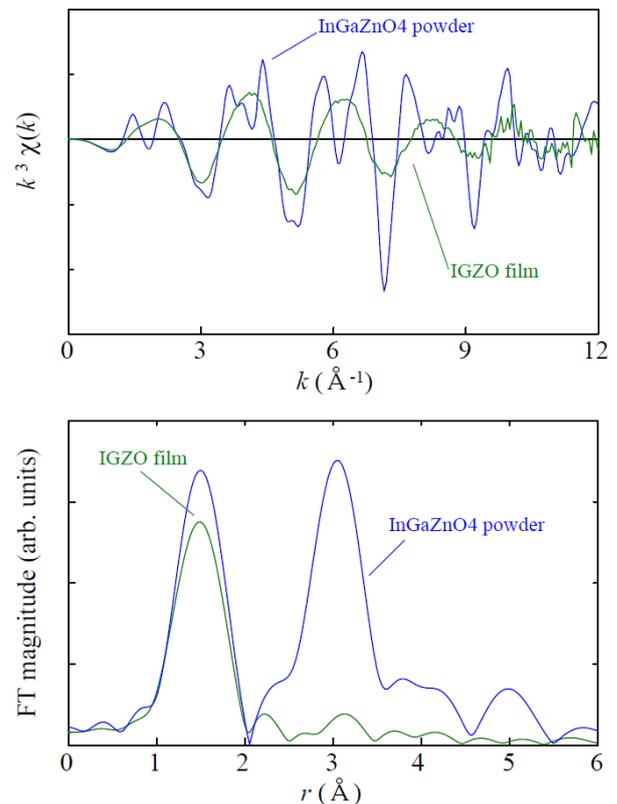


図 2 InGaZnO₄ 粉末結晶及び IGZO 薄膜について、上図：Zn-K 端 EXAFS 振動 ($k^3\chi$)、下図：Zn-K 端フーリエ変換 EXAFS 振幅

図 2 に InGaZnO₄ 粉末結晶及び IGZO 薄膜の Zn-K 端 EXAFS 振動 ($k^3\chi$) 及びフーリエ変換 EXAFS 振幅を示す。

Zn-K 端 EXAFS 振動（図 2 上図）より、IGZO 薄膜では単一周期の振動が確認され、最近接の一種の配位のみから振動が構成されていることが推測される。

Zn-K 端フーリエ変換 EXAFS 振幅（図 2 下図）において、IGZO 薄膜では 1.5 Å 付近に酸素との第一配位（Zn-O）に起因するピークのみ明瞭に見られた一方で、InGaZnO₄ 粉末結晶の 3.0 Å 付近に見られた第二配位（Zn-(Ga,Zn)）に起因するピークは確認されず、第二配位以遠の中間秩序構造が崩れていることが分かった。

続いて IGZO 薄膜の局所構造解析を

Athena, Artemis を用いて行った。フーリエ変換は k^3 の重みをかけた後に、 $2.7-9.2(\text{\AA}^{-1})$ の範囲で行った。フィッティングは R 空間で $1.0-1.9(\text{\AA})$ の範囲 (第一配位) で単一のパスによって行った。使用したパラメータは S_0^2 (intrinsic loss factor)、 r (結合距離)、 σ^2 (Debye-Waller 因子)、 E_0 (吸収端エネルギー) とした。IGZO 薄膜については InGaZnO_4 粉末結晶で求められた S_0^2, E_0 を固定値として採用し、 N (配位数) を新たなパラメータとして加え、その値を算出した。解析によって得られた各試料の局所構造パラメータを表 1 に示す。

表 1 InGaZnO_4 粉末結晶及び IGZO 薄膜の局所構造パラメータ

試料	配位	r (\AA)	N	σ^2 (\AA^2)
InGaZnO_4	Zn-O	1.97	5 ※1	0.0062
IGZO 薄膜	Zn-O	1.97	4.5	0.0076

※1 PDF#04-013-2883

第一配位の原子間距離に IGZO 薄膜- InGaZnO_4 粉末結晶間で有意な差は見られなかったが、第一配位のピーク強度に有意な減少が見られることから (図 2 下図)、IGZO 薄膜では結晶から第一配位の配位数が減少していると考えられる。フィッティングによって得られた配位数は 4.5 となっており、成膜過程で配位数の僅かな減少が確認された。

また、XRD より結晶性が確認された IGZO 薄膜において、試料表面に対する入射電場ベクトルの向きを変え、配向性に関する情報が得られるか偏光依存性についても評価した。その結果、第二配位由来のピークの出現とともに同ピークの強度に大きな偏光依存性が確認され、また第一配位由来のピークにおいても偏光による差異が見られた。結晶化の過程で局所的な構造変化とともに配向性を示す結果と考えており、引き続き解析を進めている。

4. まとめ: Zn-K 端 XAFS スペクトルより酸化物半導体 IGZO の局所構造解析を行った。XANES スペクトルより、IGZO 薄膜において Zn は Zn^{2+} として存在していると考えられる。また、構造秩序性の低下が示唆される結果が得られた。EXAFS スペクトル解析結果から、IGZO 薄膜では第一配位 (Zn-O) に起因するピークのみ明瞭に見られ、第二配位以遠の中間秩序構造が崩れていることが分かった。

また、 InGaZnO_4 結晶との比較から、IGZO 薄膜では第一配位の原子間距離に有意な差は見られなかった。一方で配位数の僅かな減少が確認された。

これらの結果は成膜過程における重要な情報と捉えており、今後は他の金属元素 (In, Ga) の吸収端についても XAFS 測定を実施し、更なる知見を得たいと考えている。

また、本研究を通じて得られた結果を XAFS による課題解決の取り組みとして社外へアピールし、依頼分析を通じて XAFS を分析サービスのひとつとして他研究機関へ展開したいと考えている。

謝辞

本研究は西野潤一、脇坂祐輝 両研究員の支援のもとに実施されました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Nomura et al., Nature (London), **432** (2004) 488.
- [2] K. Nomura et al., Phys. Rev. B, **75** (2007) 035212.
- [3] D. Y. Cho et al., Electrochem. Solid-State Lett., **12** (2009) H208.

成果発表状況: なし