



# 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 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： 2013I003

研究責任者： 伊藤 学

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 NW10A

利用期間： 2013年5月～2013年12月

## 課題名 EXAFS による多層膜中の In-Ga-Zn-O 系半導体の局所構造解析

### Investigation of local structure of multilayered In-Ga-Zn-O films employing EXAFS

中村 修、太田健一、両澤克彦、田中幸一、伊藤 学

Osamu Nakamura, Kenichi Oota, Katsuhiko Morosawa, Yukikazu Tanaka, Manabu Ito

凸版印刷（株） 総合研究所 事業開発研究所

Technical Research Institute, TOPPAN PRINTING CO., LTD.

#### アブストラクト：

IGZO (In-Ga-Zn-O 系酸化物) 薄膜トランジスタ(TFT)の信頼性の問題の一つに、negative bias light stress(NBLS)による閾値電圧( $V_{th}$ )のシフトがある。この  $V_{th}$  シフト量の異なる IGZO 膜について、多層膜での IGZO 膜の局所構造を EXAFS を使用して調べた。その結果、HQ(膜質が良い。 $V_{th}$  シフト小。)、LQ (膜質が悪い。 $V_{th}$  シフト大。)について有意差が見られた。HQ では、In···In の原子間距離が結晶の IGZO により近いことが判明した。

In the reliability problems of IGZO (In-Ga-Zn-O) thin film transistors (TFTs), there are  $V_{th}$  shifts by negative bias light stress (NBLS). The different quality IGZO-film TFTs have different  $V_{th}$  shift value. In regard to that point, the local structure of the IGZO films in multilayer films was investigated using the EXAFS. As a result, there was a small difference between HQ (High film quality, small  $V_{th}$  shift) and LQ (Low film quality, large  $V_{th}$  shift). It was found that the atomic distance between In···In was similar to that of polycrystalline IGZO, in the HQ film.

キーワード： IGZO, EXAFS, 薄膜トランジスタ, TFT

1. はじめに： 近年、モバイル機器の進歩に伴い、LCD (液晶ディスプレイ) OLED (有機 EL ディスプレイ) などの表示素子の開発は高精細化に向かって進歩している。そのために、これらの表示素子のバックプレーンに用いられる薄膜トランジスタについても、アモルファス Si に比べて移動度の高い IGZO (In-Ga-Zn-O 系酸化物) 薄膜トランジスタ(TFT)の開発は重要性を増している。

これら IGZO-TFT の実用化に向けて、その特性の向上だけでなく、信頼性の向上も課題となっている。信頼性の課題の中で、問題となっているものに、negative bias light stress (NBLS)による閾値電圧( $V_{th}$ )シフトの問題がある。これは、光照射下で、TFT のゲート電極に負バイアスを印加し続けた場合、光照射後、 $V_{th}$  がシフトする現象である。この  $V_{th}$  シフトには、バンドギャップ内のドナー様、アクセプター様の欠陥 (局在準位) やゲート絶縁膜、パッシベーション層

と半導体層の界面の欠陥等が関係していると考えられているが[1]、その正体は判明していない。IGZO-TFT の実用化を考えた場合、信頼性に関与する欠陥の正体解明やその対策、低減化は切実な課題となる。

これまで、異なる膜質の IGZO 膜 (単層膜) の光学測定及び光電子分光測定とその解析からギャップや局在準位の研究[2]、EXAFS による局所構造の研究が成されており[3]、異なる膜質の IGZO 間で、局在準位密度や局所構造に差があることが判明している[2][3]。一方、IGZO 膜の輸送特性や光学特性は単層膜と実デバイスに近い多層膜で異なることが、我々のこれまでの研究でも判明している。本研究では、デバイスの信頼性改善へ足がかりを得るために、アモルファス半導体である IGZO 膜の局所構造を実デバイスに近い多層膜内の IGZO 膜を光学特性と対応させつつ、PF の EXAFS を使用して調べた。

**2. 実験**：本報告の実験は以下のサイクルで行われた。

- ① 凸版印刷での測定対象試料の作製
- ② 凸版印刷での光学測定
- ③ PF での EXAFS 測定
- ④ EXAFS データの検討

このサイクルは2回行われた。PF での測定は、5月及び11月である。

### 2. 1 測定試料

測定対象試料は、基本的には、高品質条件成膜 IGZO と低品質条件成膜 IGZO であるが、その品質は以下のように定義づけした。尚、～条件成膜としたのは、as-depo の段階では高品質条件成膜品でも、必ずしも高品質であるとは限らないためである。

図-1 に試作した薄膜トランジスタの構造を示す。幾つかの成膜条件の異なる IGZO 膜に対して、この薄膜トランジスタを作製した。この場合、IGZO 膜の厚さは約 35nm である。基本動作を確認後、negative bias light stress (NBL)印加前後の閾値電圧( $V_{th}$ )を測定した。その際、成膜条件により、閾値電圧変化( $\Delta V_{th}$ )の大きな IGZO 膜と、小さな IGZO 膜が存在した。又、これらの IGZO 膜と同一条件で成膜した IGZO 膜 (約 200nm) の光学特性を測定すると、 $\Delta V_{th}$  の大きな IGZO 膜は、Urbach energy も大きく、又、しばしば、バンドギャップ内に吸収が見られる。一方、 $\Delta V_{th}$  の小さな IGZO 膜では、Urbach energy も小さく、バンドギャップ内の吸収もほとんど見られない。そのため、前者を低品質条件成膜 (LQ)品、後者を高品質条件成膜(HQ)品とした。

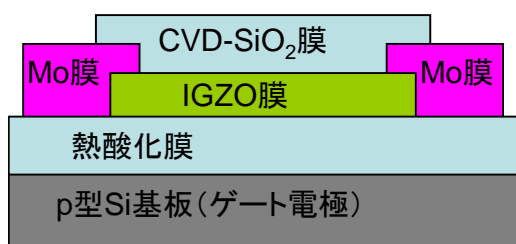


図-1 薄膜トランジスタの構造

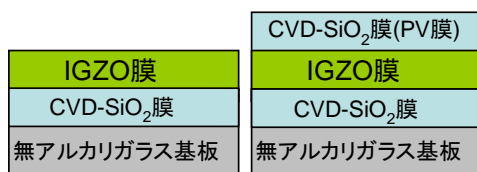


図-2 IGZO 多層膜の構造

EXAFSの測定対象試料を光学測定に対応させるために、実際の測定対象試料は、図-2に示すように無アルカリガラス基板の上に作製した。

光学測定で、所定の精度のデータを得るために、膜厚は約200nmを基本とした。

IGZO膜の成膜は、スパッタ装置で行った。ターゲットの組成はIn:Ga:Zn:O=1:1:1:4である。この膜は、as-depoの状態とプラズマCVD (PCVD)での保護膜(PV: SiO<sub>2</sub>)の成膜後、及び、そのアニール (250°C) 後で抵抗率や光学特性が変化する。そのために、薄膜トランジスタの製造工程と同様に、保護膜 (PV:PCVD-SiO<sub>2</sub>) 成膜後、アニール処理を行った。又、これらの処理の影響もみるためにas-depoの試料も測定対象とした。

表-1にPFでの第一回目測定試料の一覧を示す。

表-1 第一回目測定 IGZO 膜試料の一覧

HQ は高品質条件成膜質、LQ は低品質条件成膜。膜厚は狙い膜厚。

	試料番号	ゲート絶縁膜 (SiO <sub>2</sub> )	IGZO 膜	保護膜 (SiO <sub>2</sub> )	アニール	積算測定時間(分)
HQ	1-1	400nm	200nm	なし	なし	216
	1-1	400nm	200nm	370nm	あり	216
	1-2	400nm	35nm	なし	なし	576
	1-2	400nm	35nm	370nm	あり	576
LQ	3-5	400nm	200nm	なし	なし	216
	3-5	400nm	200nm	370nm	あり	216

第一回目の測定では、元々の目的である、PV膜のある200nmの膜厚の試料の他、PV膜及びアニールの無い試料、膜厚35nmの測定も行った。得られたデータのS/Nを良くするために、繰り返し測定を行った。

表-1に記載の試料以外に、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(3N 協同インターナショナル)、InGaZnO<sub>4</sub>粉末(3N フルウチ化学)を所定量BNに分散させ、ペレット化して、バルク試料の測定を行った。

第二回目の測定試料の一覧を表-2に示す。

IGZO膜成膜条件は、第一回目と同じである。二回目の測定は、EXAFSデータの信頼性確保のために、200nmの試料のみとした。測定回数0回とあるのは、未測定試料である。

表-1,2の試料は、凸版印刷でX線回折(Rigaku RINT III Cu K $\alpha$ , 60kV 300mA)を行い、アモルファスを示すブロードなピークしか見えないことを確認した。又、購入したIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びInGaZnO<sub>4</sub>粉末試料のX線回折も行い、既報の面指数[4][5]でほぼ指数づけできることを確認した。

又、表-1,2の試料は、光学測定(HITACHI

U-4000)を行い、バンドギャップ(Tauc gap)、Urbach energyを求めた。

表-2 第二回目測定 IGZO 膜試料の一覧

HQ は高品質条件成膜、LQ は低品質条件成膜。測定回数0は未測定であることを示す。IGZO 膜以外は狙い膜厚。IGZO 膜厚は光学測定から求めた。

	試料番号	ゲート絶縁膜 (SiO <sub>2</sub> )	IGZO 膜	保護膜 (SiO <sub>2</sub> )	アニール	積算測定時間 (分)
LQ	10-1	400nm	175nm	なし	なし	0
	10-1	400nm	175nm	370nm	あり	288
HQ	10-3	400nm	215nm	なし	なし	240
	10-3	400nm	215nm	370nm	あり	288

表-3 に第二回目の EXAFS 測定対象試料の Tauc gap、Urbach energy を示す。第二回測定では LQ の as-depo の試料は EXAFS の測定をしていないが参考のために表示した。

表-3 第二回目測定 IGZO 膜の光学特性一覧

HQ は高品質条件成膜、LQ は低品質条件成膜。

	試料番号	保護膜 (PV:PCVD-SiO <sub>2</sub> )	アニール	Tauc gap	Urbach energy
LQ	10-1	なし	なし	3.06eV	170meV
	10-1	370nm	あり	3.21eV	135meV
HQ	10-3	なし	なし	3.04eV	140meV
	10-3	370nm	あり	3.13eV	125meV

## 2.2 EXAFS測定

PFではPF-ARの実験ステーションNW10Aを使用して、In-K吸収端を測定した。標準又は比較試料としてのIn金属箔、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(3N 協同インターナショナル)、InGaZnO<sub>4</sub>粉末(3N フルウチ化学)をBNに分散させたペレットは透過法で測定した。各種IGZO膜の試料は蛍光法(MSSD)にて測定した。

一回目の測定において、Compton散乱の影響が大きかったことから、二回目の測定では、Compton散乱の影響を減らすため、サンプルホルダーを低角入射用に変えて、測定器の配置を試料により近づけ、測定器の周囲を鉛薄板で囲んで空気等による散乱を抑制した。又、サンプルホルダーを真空排気し、空気散乱を抑制した。

**3. 結果および考察:** 図-3にHQ品のIGZO膜の第一回目(5月)の測定と第二回目(11月)について  $k \cdot k^3 \chi$  のグラフを示す。第一回目の測定では、 $k \cdot k^3 \chi$  のグラフで、 $k \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ 以上では振動が発散する傾向にあり、ノイズレベルが大きかった。細野の報告[3]によると、HQ品とLQ品の差は、In...In間の距離に反映される。In原子の動径構造関数におけるIn...In間に対応するピークを逆フーリエ変換すると  $k \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ 以上にある程度の成分があるために、第一回目のデータは本研究の目的には不十分な精度しかないと判断した。第二回目の測定では、 $k \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$ まで振動が発散せず、良好な結果が得られた。そのため、In...In間の動径構造関数の議論に十分な精度を持つと考えられる。従って、以下では、第二回目(11月)の測定結果のみ議論する。

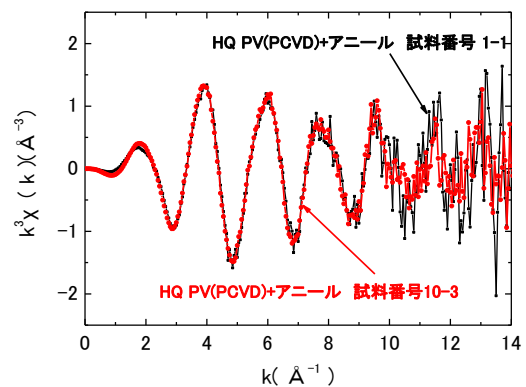


図-3 第一回目(黒)と第二回目(赤)の試料のEXAFS  $k \cdot k^3 \chi$  の結果。共にHQ品

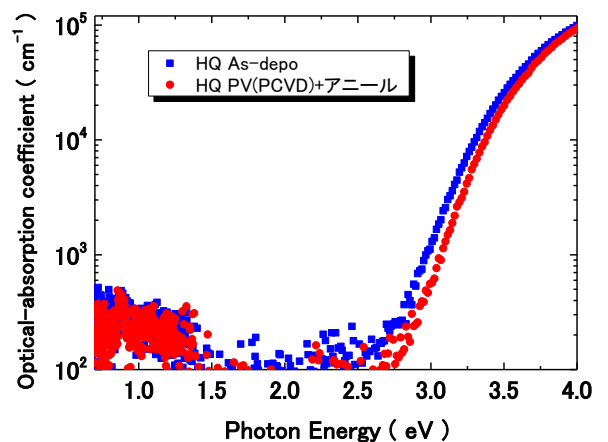


図-4 HQ品のas-depo(青)及び保護膜(PV:PCVD-SiO<sub>2</sub>)成膜、アニール後(赤)の吸収スペクトル。

図-4 に EXAFS の測定を行った HQ 品の as-depo 及び PV 膜の成膜、アニール後の吸収係数のスペクトルを示す。吸収係数は透過率と反射率の測定結果から近似式[2][6]を用いて求めた。表-3 にもあるように PV 膜とアニールによる Tauc gap の増加、Urbach energy の減少が図からも読み取れる。

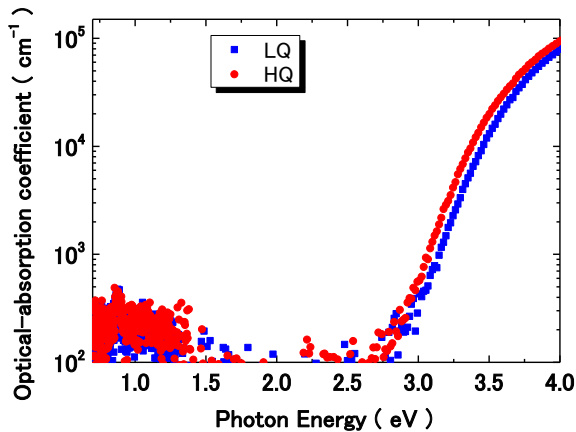


図-5 保護膜(PV:PCVD-SiO<sub>2</sub>)成膜、アニール後の HQ 品、LQ 品の吸収係数スペクトル。

図-5 に EXAFS の測定を行った PV 膜成膜、アニール後の HQ 品 (赤) の及び LQ 品 (青) の吸収係数スペクトルを示す。両者とも Tauc gap 以下のエネルギー領域において、吸収係数は、装置のノイズレベルであり、明瞭な局在レベルの吸収は見られない。Urbach energy は HQ 品が僅かに小さい。

図-6 に as-depo 及び PV 膜成膜、アニール後の HQ 品について In 原子の動径構造関数を示す。図-7 に PV 膜成膜、アニール後の HQ 品 (赤) 及び LQ 品 (青) の動径構造関数を示す。両図とも、粉末多結晶試料の動径構造関数を併せて示した。最近接の酸素原子に帰属する第一ピーク及び第二近接の In 原子に帰属する第二のピークが観察された。

表-4 に動径構造関数の解析から求めた原子間距離を示す。

HQ 品の as-depo と PV 膜成膜、アニール後の変化を見ると、In-O の原子間距離は変化していない( $r = 2.13 \text{ \AA}$ )。この両者とも粉末多結晶( $r = 2.16 \text{ \AA}$ )に比べて、少し小さい。一方、In···In の原子間距離に変化は、より顕著に見られる。as-depo( $r = 3.16 \text{ \AA}$ )に比べ、PV 膜成膜、アニール後の In···In 原子間距離( $r = 3.28 \text{ \AA}$ )は粉末多結晶( $r = 3.30 \text{ \AA}$ )に近づく。細野の報告[3]によると本

研究のアニール温度以下での裸の膜における元素の脱離は、ほとんど水素と水と考えて良い。又、プラズマ CVD で PV 膜を成膜後、アニールすることを考慮すると、この、In···In の原子間距離の変化はアモルファス構造が熱と水素により自由エネルギーの低い構造へ変化したこと起因すると考えられる。又、このような構造変化が、バンドギャップ(Tauc gap)の増大をもたらせたと考えられる。

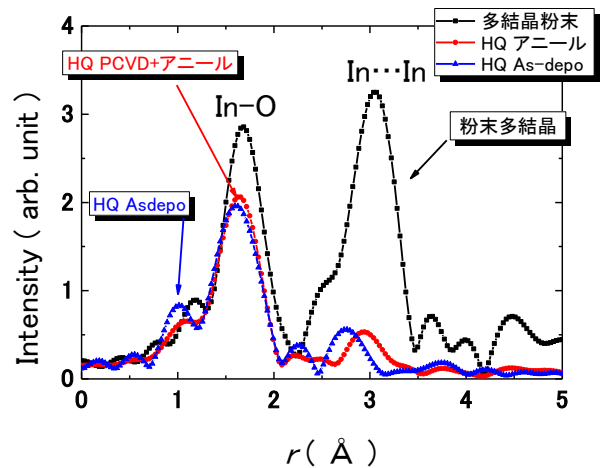


図-6 多結晶粉末、HQ 品の as-depo 及び保護膜(PV:PCVD-SiO<sub>2</sub>)成膜、アニール後(赤)の In 原子の動径構造関数。

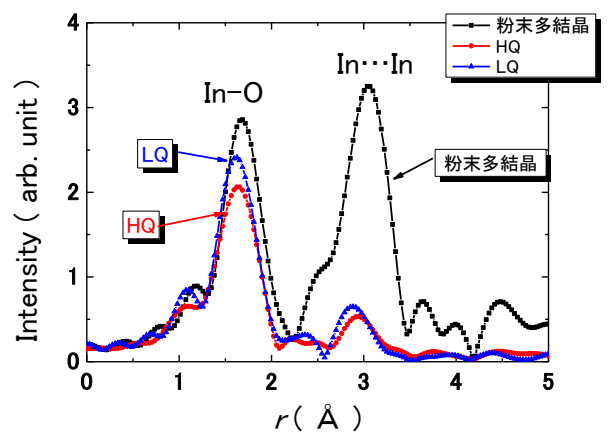


図-7 多結晶粉末、保護膜(PV:PCVD-SiO<sub>2</sub>)成膜、アニール後の HQ 品 (赤)、LQ 品 (青) の動径構造関数。

PV 膜成膜、アニール後の LQ 品と HQ 品の比較を In-O の原子間距離をみると、差は無く( $r = 2.13 \text{ \AA}$ )、多結晶に比べて小さい。In···In の原子間距離

表-4 動径構造関数から求めた原子間距離

	試料番号	保護膜 (PV:PCVD-SiO <sub>2</sub> )	アニール	In-O			
				$r$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R factor(%)
多結晶粉末				2.16	5.13	0.0059	0.010
LQ	10-1	370nm	あり	2.13	1.48	0.0070	0.090
HQ	10-3	なし	なし	2.13	2.17	0.0087	0.107
	10-3	370nm	あり	2.13	2.35	0.0073	0.014

	試料番号	保護膜 (PV:PCVD-SiO <sub>2</sub> )	アニール	In···In			
				$r$ (Å)	$\Delta E_0$ (eV)	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	R factor(%)
多結晶粉末				3.30	1.33	0.0075	0.014
LQ	10-1	370nm	あり	3.24	-7.94	0.0065	0.103
HQ	10-3	なし	なし	3.16	3.16	0.0089	0.111
	10-3	370nm	あり	3.28	-5.39	0.0105	0.096

離を見ると、LQ 品( $r = 3.24 \text{ \AA}$ )、HQ 品( $r = 3.28 \text{ \AA}$ )共に多結晶( $r = 3.30 \text{ \AA}$ )に比べて少し小さい。又、LQ 品に比べて、HQ 品の方が僅かに大きく、多結晶の原子間距離に近づいている。面白いことに、これらの結果は細野の報告[3]と全く逆の結果である。細野の報告では、LQ 品の In···In 原子間  $r = 3.25 \text{ \AA}$ 、HQ 品の In···In 原子間  $r = 3.18 \text{ \AA}$  である[3]。細野の報告における LQ 品は、アニール後でも Urbach energy を求めることが困難であり、HQ 品の Urbach energy はアニール後で 120meV[3]である。これは、本報告における PV 膜を成膜、アニール後の HQ 品(125meV)に近い。一方、本報告における PV 膜を成膜、アニール後の LQ 品の Urbach energy は 135meV であり、細野の報告より、HQ 品と LQ 品の品質の差は接近していると思われる。しかし、これだけで、両者の差を説明することは困難である。

細野の光学測定試料のアニール温度は 400°C であるために[2]、Zn の離脱がある温度領域[3]での処理となる。したがって、as-depo からの組成変動も考慮する必要があると思われる。

表-3 の Urbach energy と表-4 の In···In の原子間距離を比較すると、数が少なく、十分とは言えないものの、In···In の原子間距離が粉末結晶に近づくにつれて、Urbach energy が小さくなっていることが判る。

残念ながら、本報告では、NBLs 後 Vth シフトをもたらす原因に踏み込むことは出来なかった。しかしながら、HQ 品で、In···In の原子間距離が多結晶に近づくことは、今後の IGZO 膜質

の評価に重要な示唆を与えると思われる。

**4. まとめ:** 二回目の EXAFS の測定では、入射角度を小さくし、Thomson 散乱を減らすことによって、 $k \cdot k^3 \chi$  のグラフで、 $k \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$ まで振動は発散せず、良好な結果が得られた。そのため、In···In 間の動径構造関数の議論に十分な精度を持つことができた。IGZO 膜質の差は In 原子の動径構造関数の In 原子に帰属する第二のピークに見られ、In···In の原子間距離を比較すると HQ 品はより多結晶に近い。又、as-depo 品に PV 膜をつけ、アニールすることにより In···In の原子間距離は多結晶に近づく。

#### 参考文献

- [1] K. Nomura, T. Kamiya and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 053505.
- [2] K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, K. Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 202117.
- [3] 細野秀雄. 戦略的創造研究推進事業 発展研究(ERATO/SORST) 研究終了報告書(2010).
- [4] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jove, T. Roisnel, *J. Solid State Chem.*, 135 (1998) 140.
- [5] M. Nespolo, A. Sato, T. Osawa, H. Ohashi, *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 151.
- [6] C. Cheng, M. Chen, C. L. Chiou, X. Y. Liu, L. S. Weng and H. S. Koo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013) 05DA16.

成果発表状況： 特になし。