

HAXPESによる非晶質酸化物半導体デバイスの評価

安野 聡

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 産業利用推進室

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

Outline

- 酸化物半導体について
- 酸化物半導体デバイスの評価項目
- 硬X線光電子分光法(HAXPES)
- BL46XU HAXPES
- HAXPESによる酸化物半導体デバイスの評価事例
 - Bias-HAXPESによる $\text{SiO}_2/\text{a-IGZO}$ 界面準位評価
 - 酸化物半導体表面・界面のバンドベンディング評価
 - 14keV 励起HAXPESによる厚膜下の界面状態分析
 - 酸化物薄膜のバレンスバンド評価
 - 酸化物半導体デバイスのバンドオフセット評価
- まとめ

酸化物半導体について

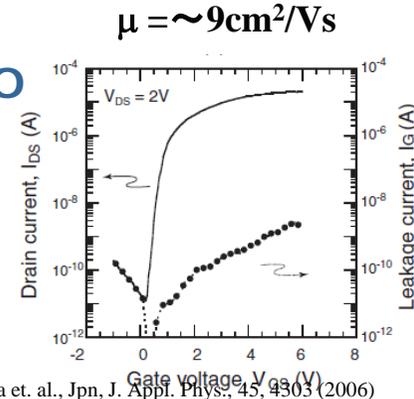
アモルファス酸化物半導体(a-IGZOなど)は、室温スパッタ成膜により大面積製膜が可能な事に加え、移動度が $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ を超えることから次世代高解像度のディスプレイ向け半導体材料として注目されている

チャネル領域	a-InGaZnO ₄	a-Si	Poly-Si	Organics
成膜方法	スパッタリング	PECVD	レーザーアニール	蒸着
プロセス温度(°C)	RT	300	450	100
電界効果移動度(cm^2/Vs)	~12	0.5	30~300	~5
透過度(%)	>80	<20	<20	>80
大面積化	○	○	×	○

薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008)

Good performances of a-IGZO

- ・Large field effect mobility
- ・Superior uniformity
- ・Fabrication at RT
- ・High transparency
- ・Low off current



実用化、量産化に向けたTFTプロセス工程や成膜条件の最適化による特性改善が課題

- ・安定性 (バイアス、光、熱ストレスなど)
- ・信頼性
- ・プロセス工数の削減
- ・高性能化

各種ディスプレイ向けTFTチャネル材への応用に期待



Smartphone Tablet PC

High End TV (4k, OLED)

酸化物半導体TFTにおける物理特性や劣化現象等を各種物理評価により把握し研究開発に向けた指針を獲得することが重要

TFT特性

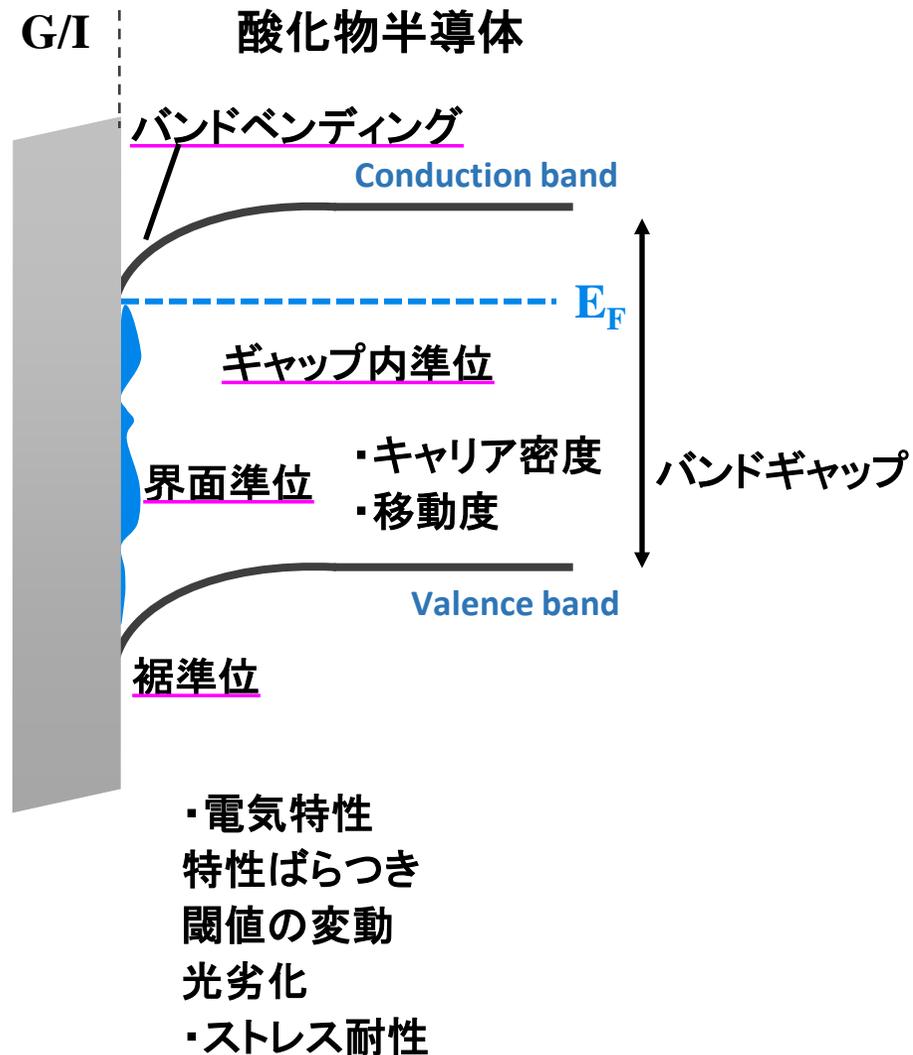
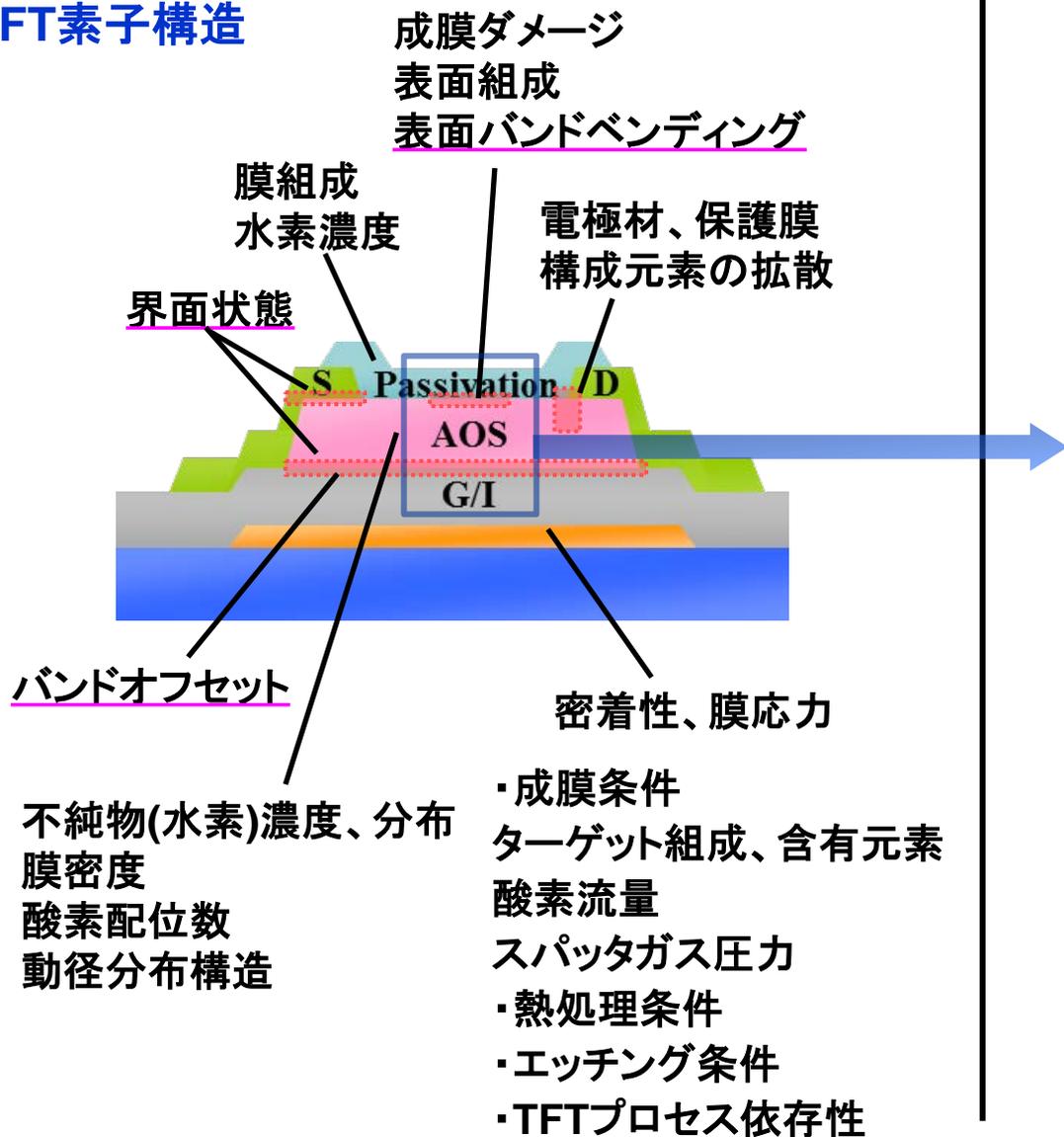
物理特性

研究開発
プロセスフィードバック

酸化物半導体デバイスの評価項目

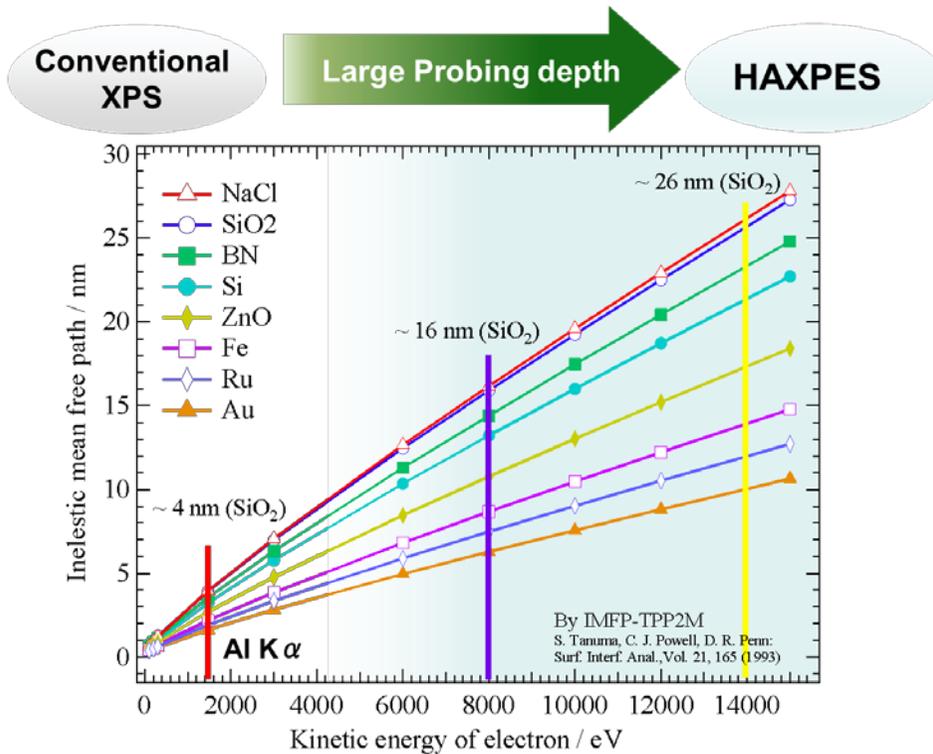
TFT素子構造

バンド構造

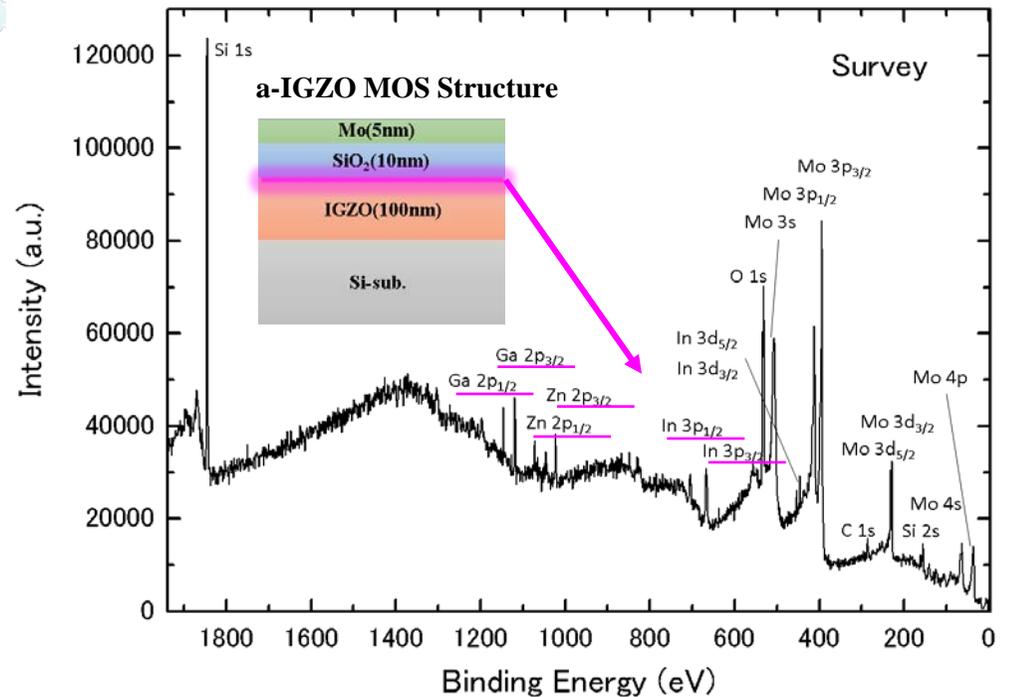


硬X線光電子分光法(HAXPES:Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy)

硬X線光電子分光(HAXPES:Hard X-ray photoelectron spectroscopy)は、高いエネルギーのX線(6~14 keV)を励起光に使用し光電子の運動エネルギーが高くなるため、一般的な軟X線励起のXPSに比べて分析深さが数倍深くなる。このため、HAXPESでは、深部や埋もれた界面の状態をイオンエッチングすることなく非破壊で分析することが可能。

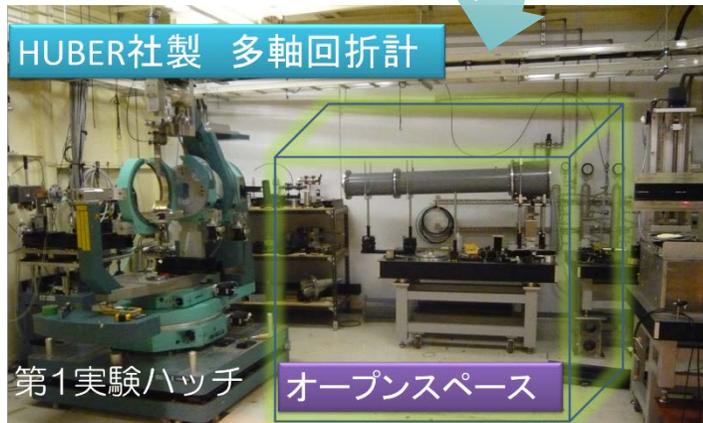


深部(界面)からの情報を非破壊で得ることが可能



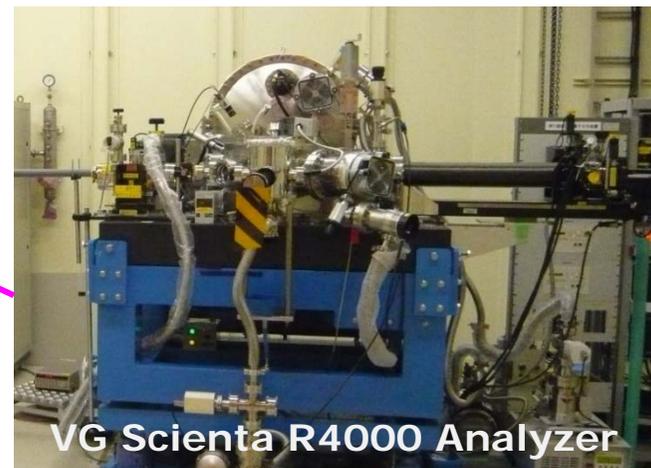
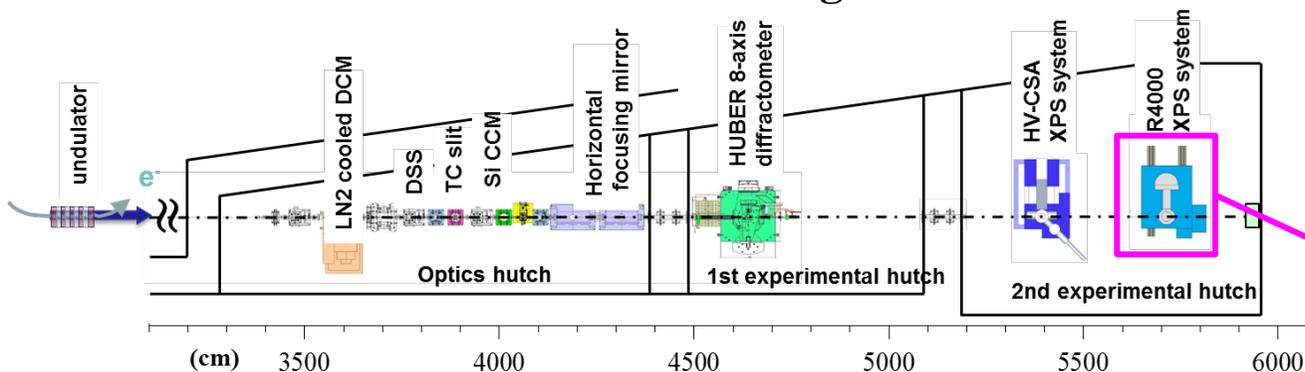
本講演ではHAXPESによる酸化物半導体デバイスを評価した各種事例を紹介する。

BL46XU HAXPES



BL46XU HAXPES VG Scienta R4000

Beam line structure in BL46XU/SPring8

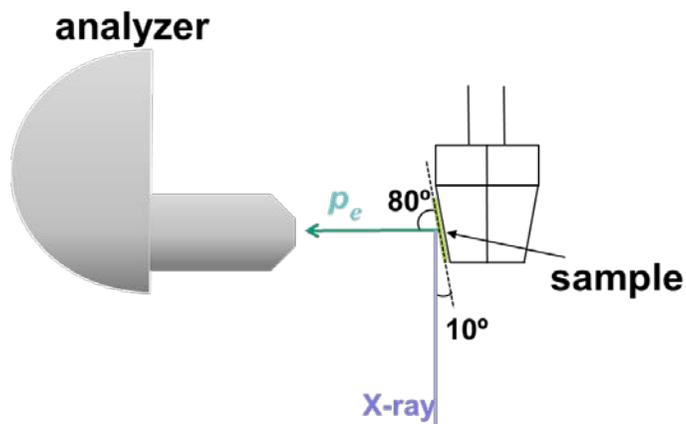


VG Scienta R4000の特長

- ・高いエネルギー分解能
- ・バイアス印加機構
- ・トランスファーベッセルを使用した大気非暴露測定

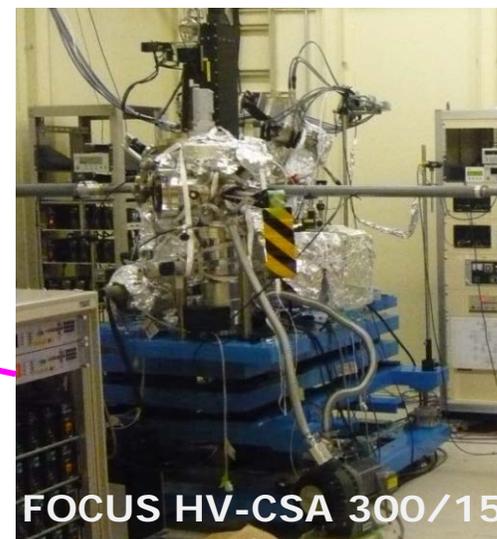
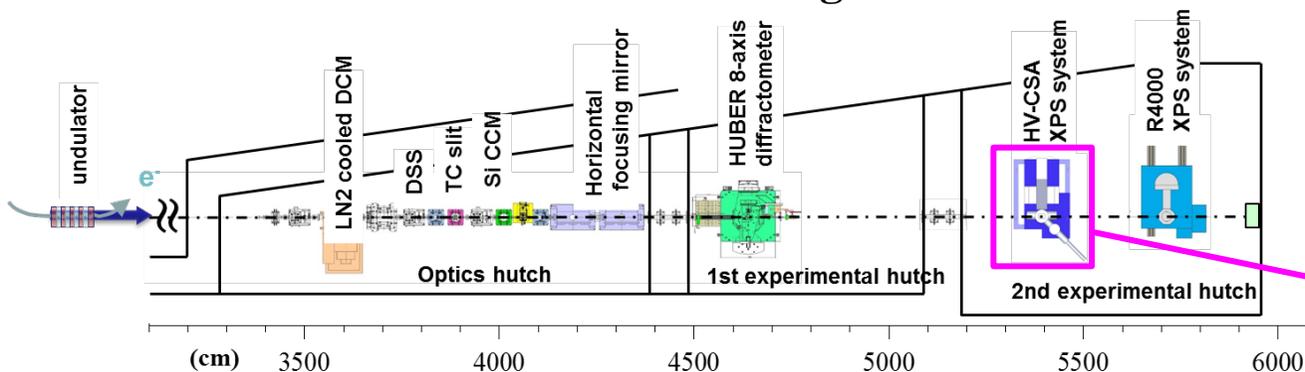
Experimental conditions of HAXPES

- ・ $h\nu \sim 7939$ eV undulator BL with Si(111) double crystal and Si(444) channel cut monochromator
- ・Horizontal/vertical focusing mirror
- ・Analyzer: R4000
- ・Slit size: $0.5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ curved
- ・Temperature: RT
- ・Pass energy: 200 eV
- ・Energy resolution: ~ 235 meV
- ・without cleaning surface in vacuum



BL46XU HAXPES Focus HV-CSA

Beam line structure in BL46XU/SPring8



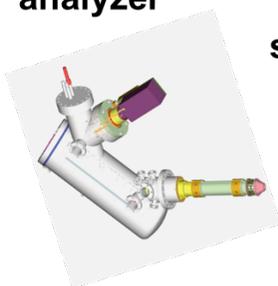
Focus HV-CSAの特長

- ・高エネルギー対応 (~15keV)
- ・R4000よりも深いところが検出できる
- ・トランスファーベッセルを使用した大気非暴露測定

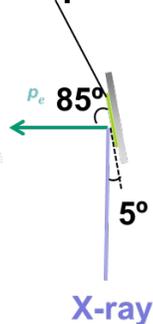
Experimental conditions of HAXPES

- ・ $h\nu \sim 14$ keV undulator BL with Si(333) double crystal
- ・Horizontal focusing mirror
- ・Analyzer: HV-CSA 300/15
- ・Slit size: 0.5mm \times 12mm
- ・Temperature: RT
- ・Pass energy: 100 eV
- ・Energy resolution: ~ 500 meV
- ・without cleaning surface in vacuum

analyzer



sample



X-ray

Bias-HAXPESによるSiO₂/a-IGZO界面準位評価

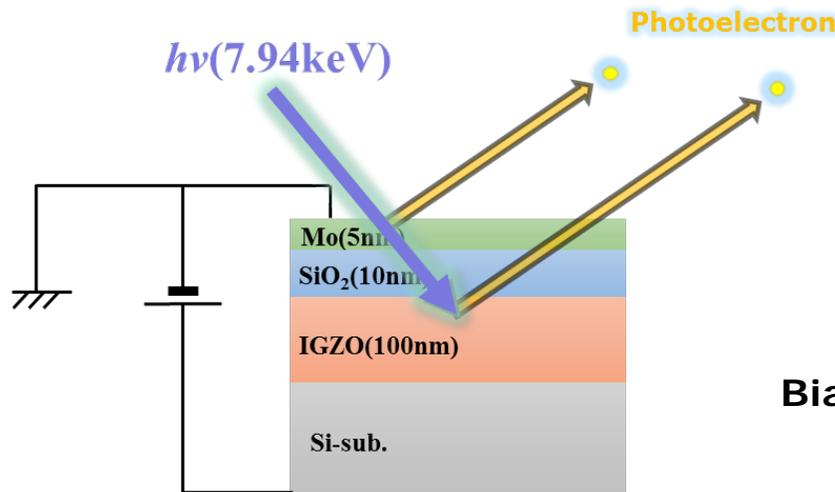
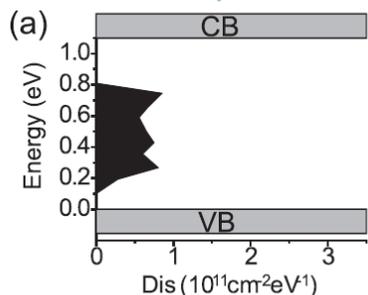
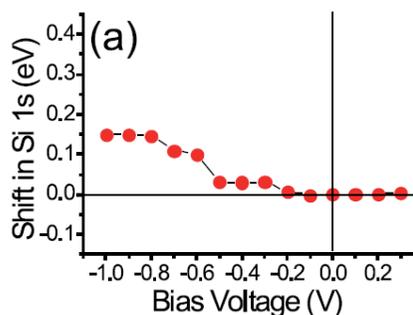
R4000

MOSデバイスや太陽電池、有機EL素子にバイアスを印加しながら、HAXPES測定を行いデバイス駆動状態でのバンド構造を評価することができる。また各印加電圧に対する半導体層の内殻ピークシフトを調べることで界面の状態密度を求めることが可能。

軟X線XPSでは検出深さの制限から、電極や絶縁膜を薄くする必要があったが、HAXPESでは実デバイス構造に近い試料での評価ができる。

Ru(10nm)/SiO₂(3nm)/SiのBias-HAXPESによる界面準位評価結果

Bias-HAXPESにより、SiO₂/IGZOの界面準位評価を実施した。

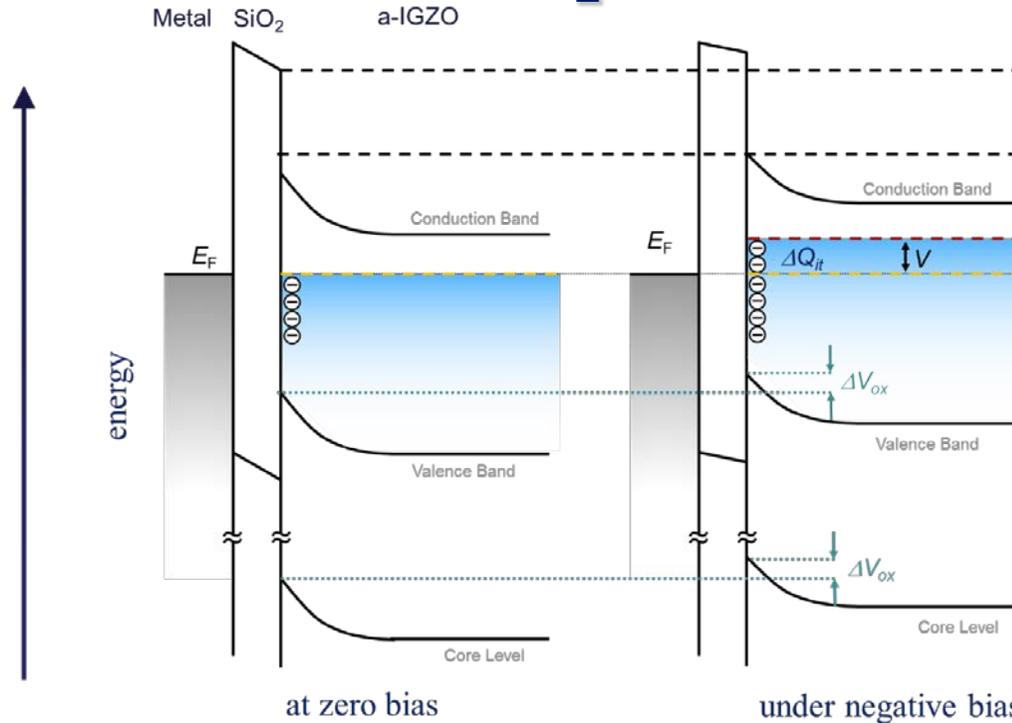


Bias-HAXPES用サンプルホルダー

Experimental conditions of Bias-HAXPES

Bias voltages(V): -2, -1.5, -1, -0.75, -0.5, -0.25, 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2

Y. Yamashita et. al., J. Appl. Lett., 113, 163707 (2013)



Bias-HAXPES(XPS)によりMOS型デバイスの界面準位のエネルギー分布を求める模式図

Density of interface states under the bias application

$$\Delta V_{ox} = \frac{\Delta Q_{it}}{C_{ox}} = e \int_{E_{F,S}^0}^{E_{F,S}^V} \frac{D_{it}(E)dE}{C_{ox}}$$

$$E_{F,S}^V = E_{F,S}^0 + eV - eV_{ox},$$

$$D_i(E_F^V) = \left(\frac{e}{\epsilon_{ox}} \right) \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dE} \right) = \left(\frac{C_{ox}}{e^2} \right) \left\{ \left(\frac{d\Delta V_{ox}}{dV} \right) \left(\frac{1}{1 - d\Delta V_{ox}/dV} \right) \right\},$$

ΔV_{ox} : Potential difference across the SiO₂ layer which is equivalent to the energy shifts of the core level peaks

ΔQ_{it} : Bias induced charges at the interface states

C_{ox} : Capacitance of the SiO₂ layer

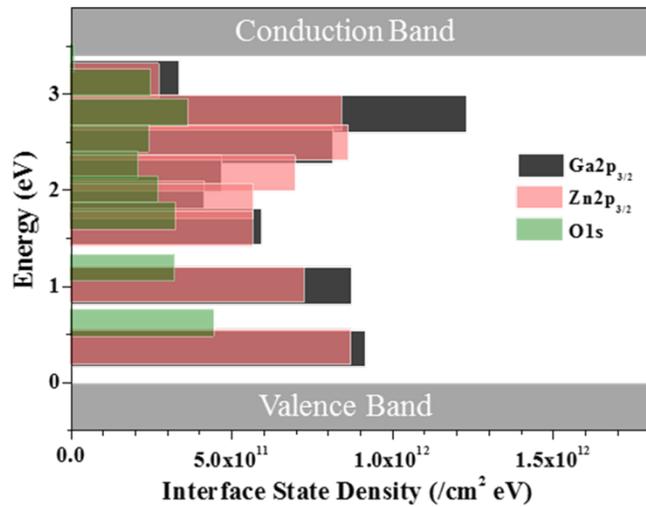
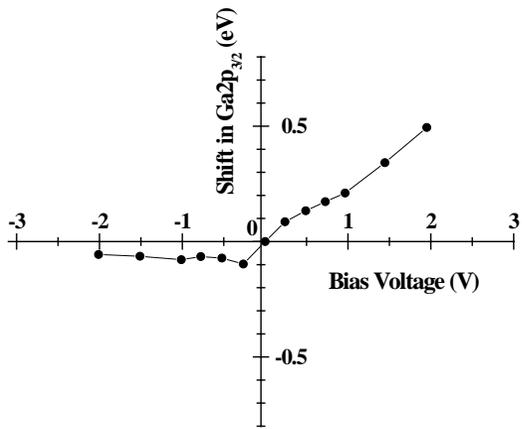
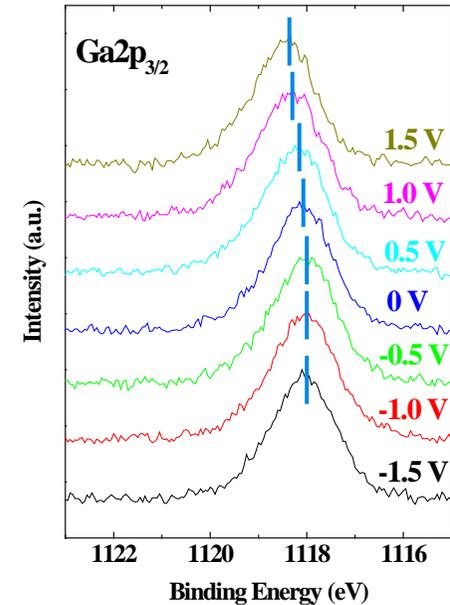
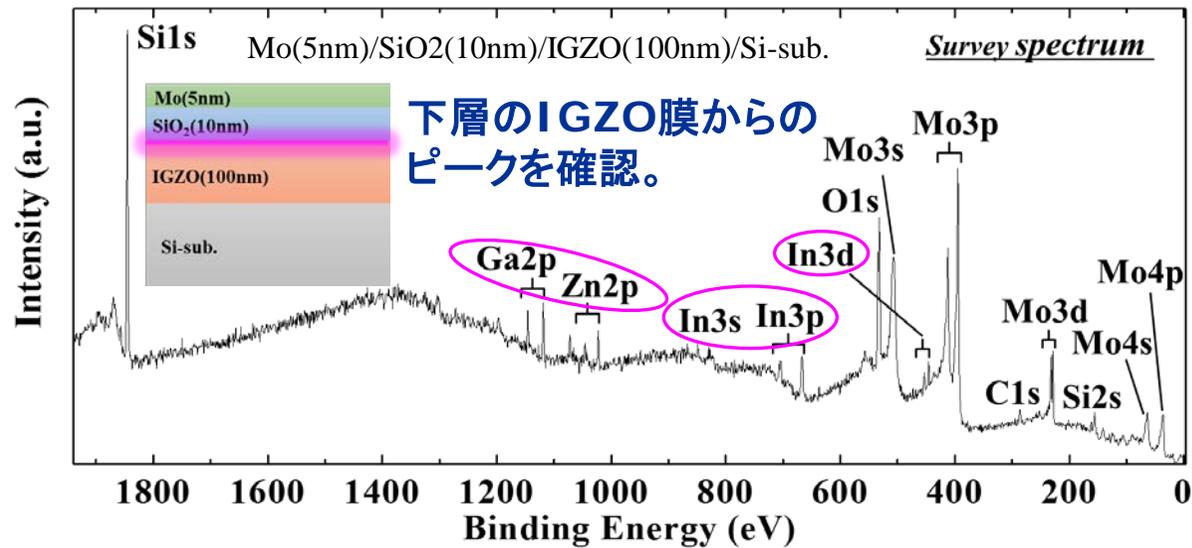
$E_{F,S}^0$: Semiconductor Fermi level

$E_{F,S}^V$: Quasi-Fermi level of a-IGZO under the bias V

D_{it} : Interface state density

ϵ_{ox} : Dielectric constant of SiO₂.

Bias-HAXPESによるSiO₂/a-IGZO界面準位評価



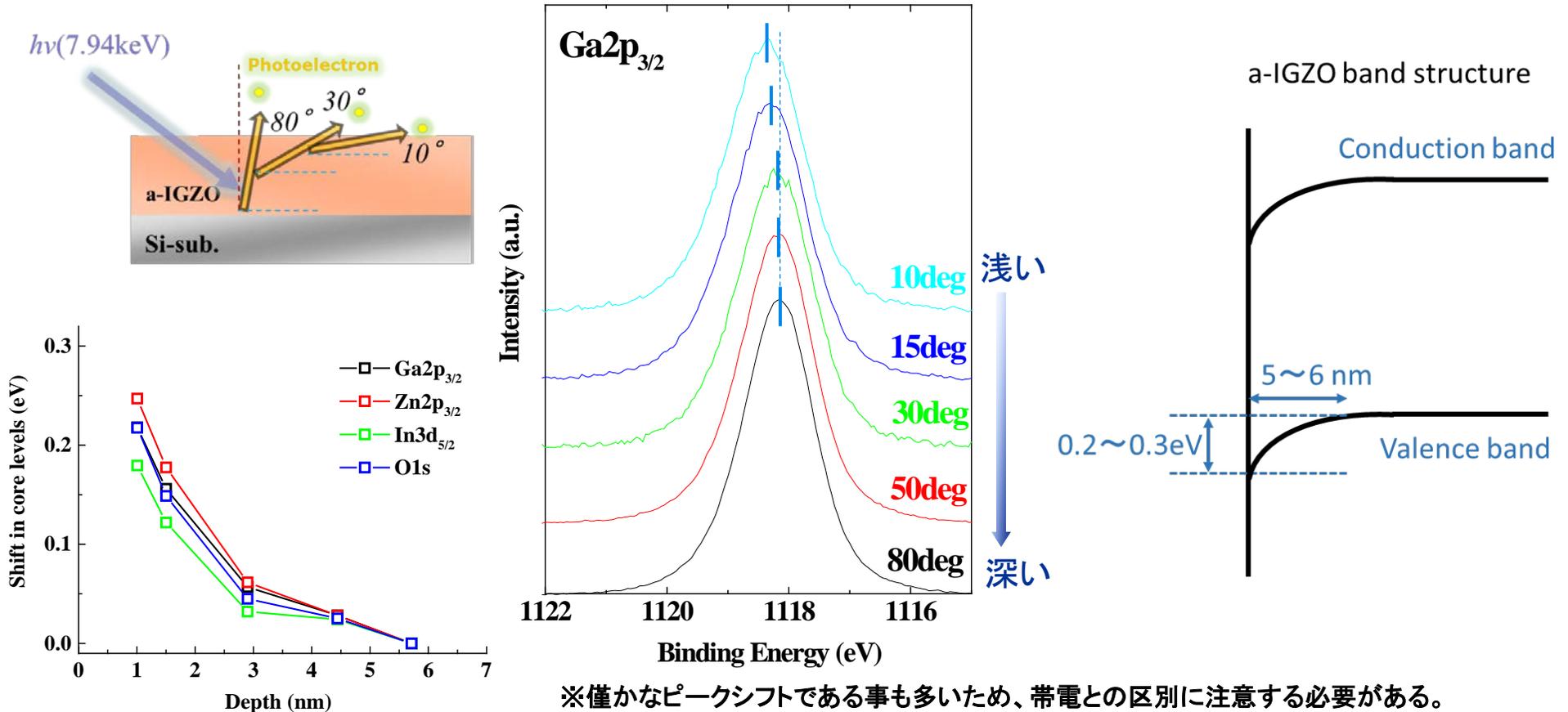
ギャップ内全体に渡って準位を形成。
伝導帯端近傍において、準位密度の高い領域が存在する。

酸化物半導体表面・界面のバンドベンディング評価

R4000

内殻ピークや価電子帯端の検出角度依存性を測定することで、表面・界面のバンドベンディング評価が可能。検出深さの大きいHAXPESでは～十数nmの空乏層の評価が可能。

光電子の検出角度(TOA: Take Off Angle)によって、光電子の検出深さを変えて測定することで、非破壊で深さ方向の情報を得ることができる。

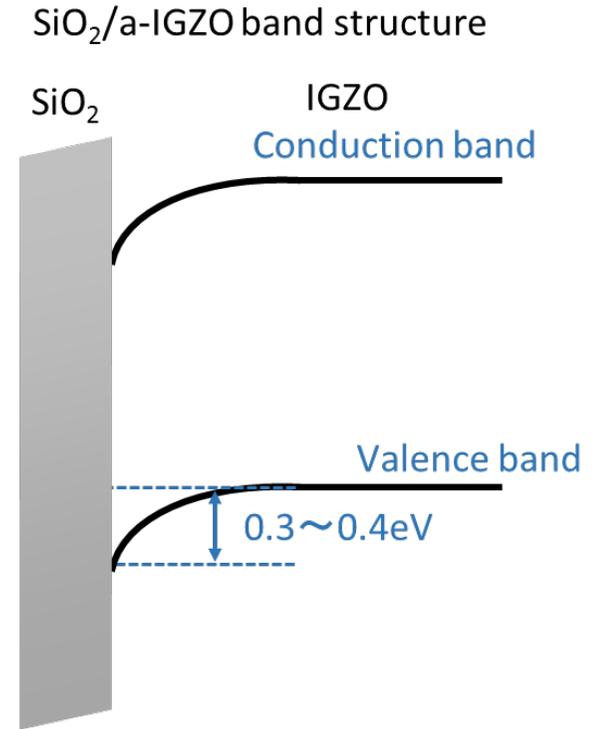
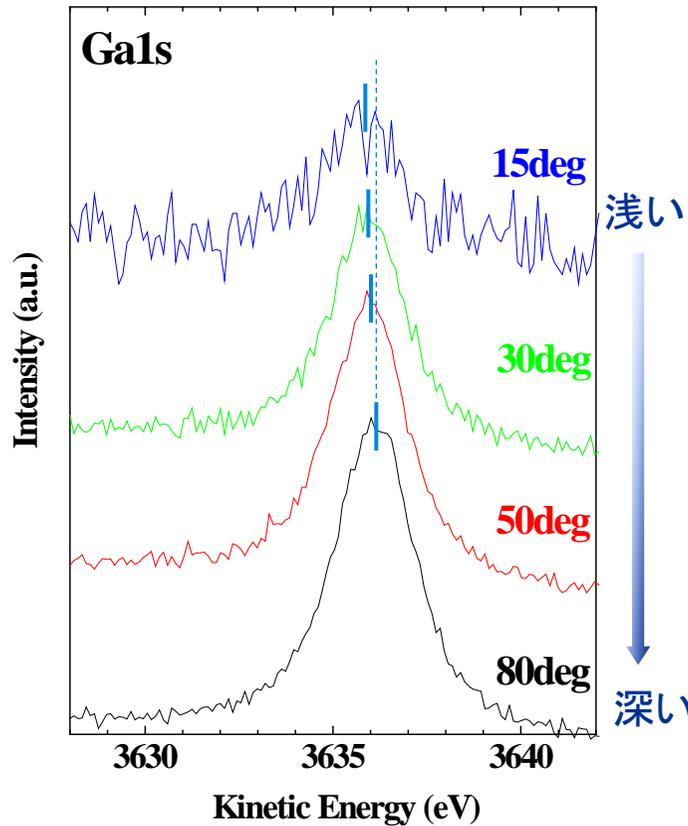
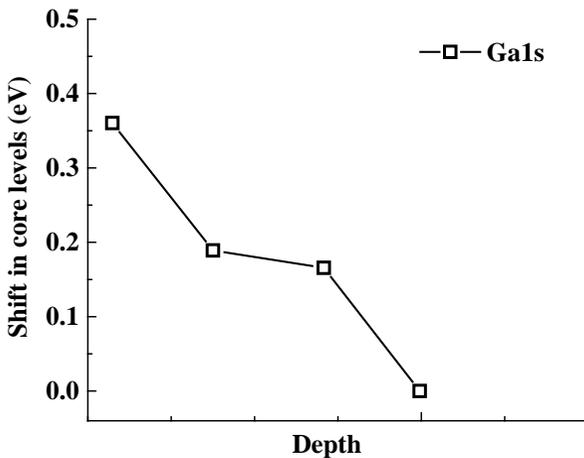
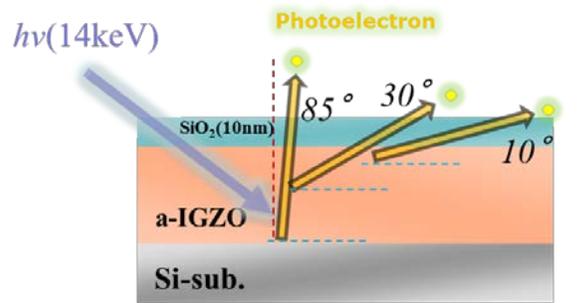


※僅かなピークシフトである事も多いため、帯電との区別には注意する必要がある。

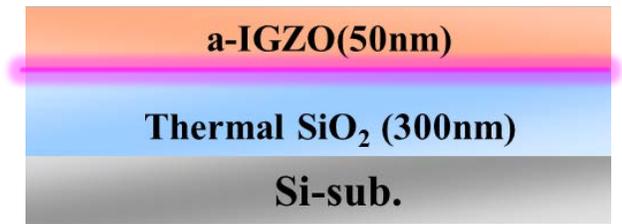
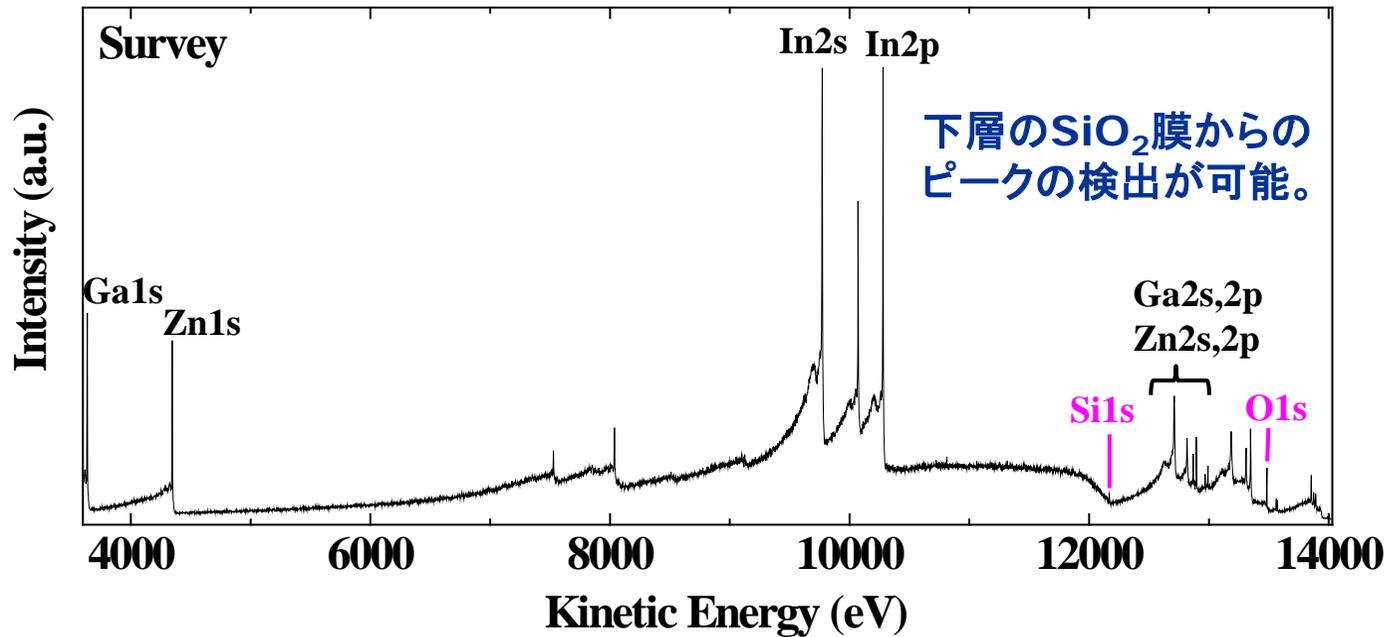
酸化物半導体表面・界面のバンドベンディング評価 HV-CSA

保護膜下のIGZO表面を14keV励起HAXPES(HV-CSA)の角度分解測定により評価

R4000に比べて検出深度が大きく、保護膜、エッチストップ層など多層構造の界面のバンド構造評価に有用

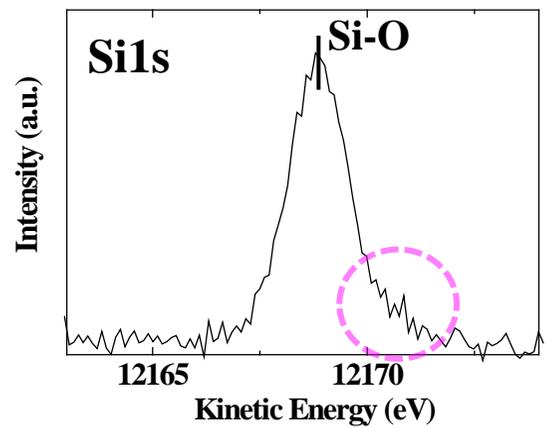
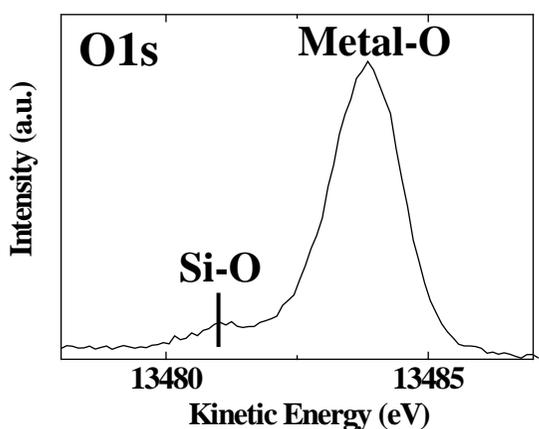


14keV励起HAXPESによる厚膜下の界面状態分析 HV-CSA & R4000

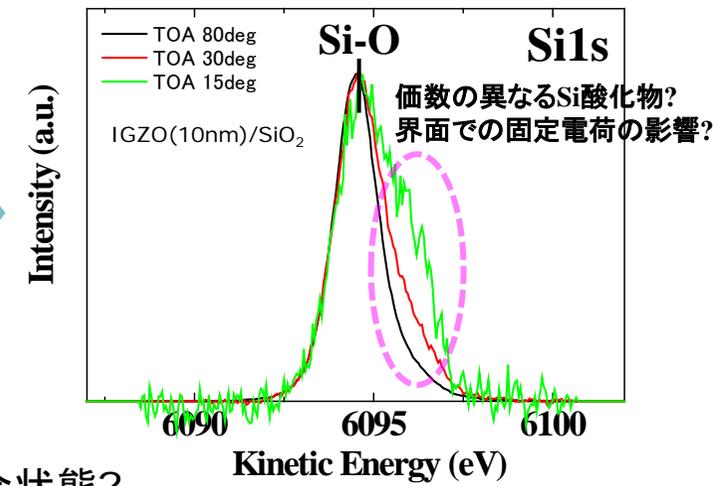


より実デバイスに近い構造で界面の評価が可能。

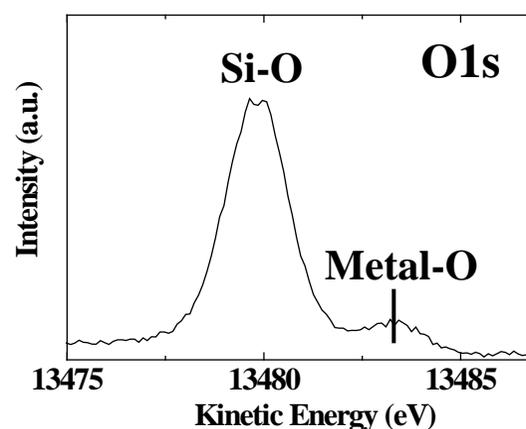
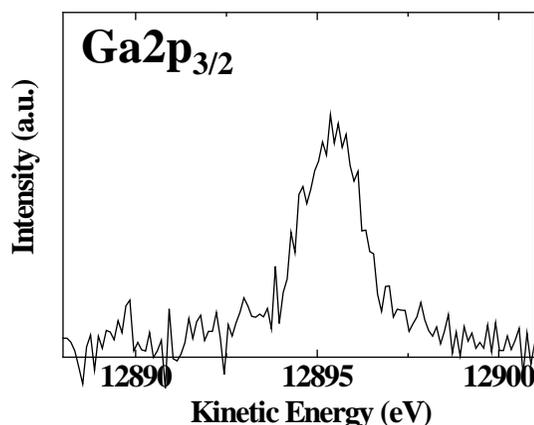
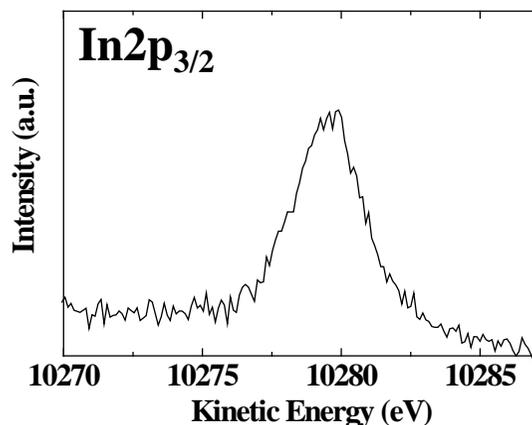
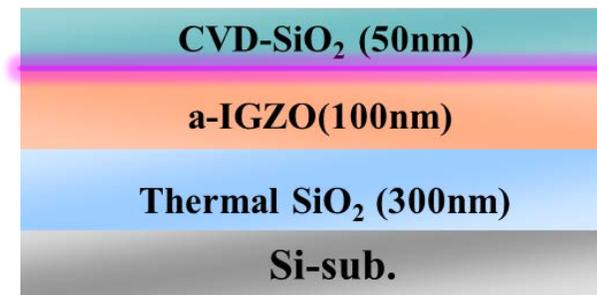
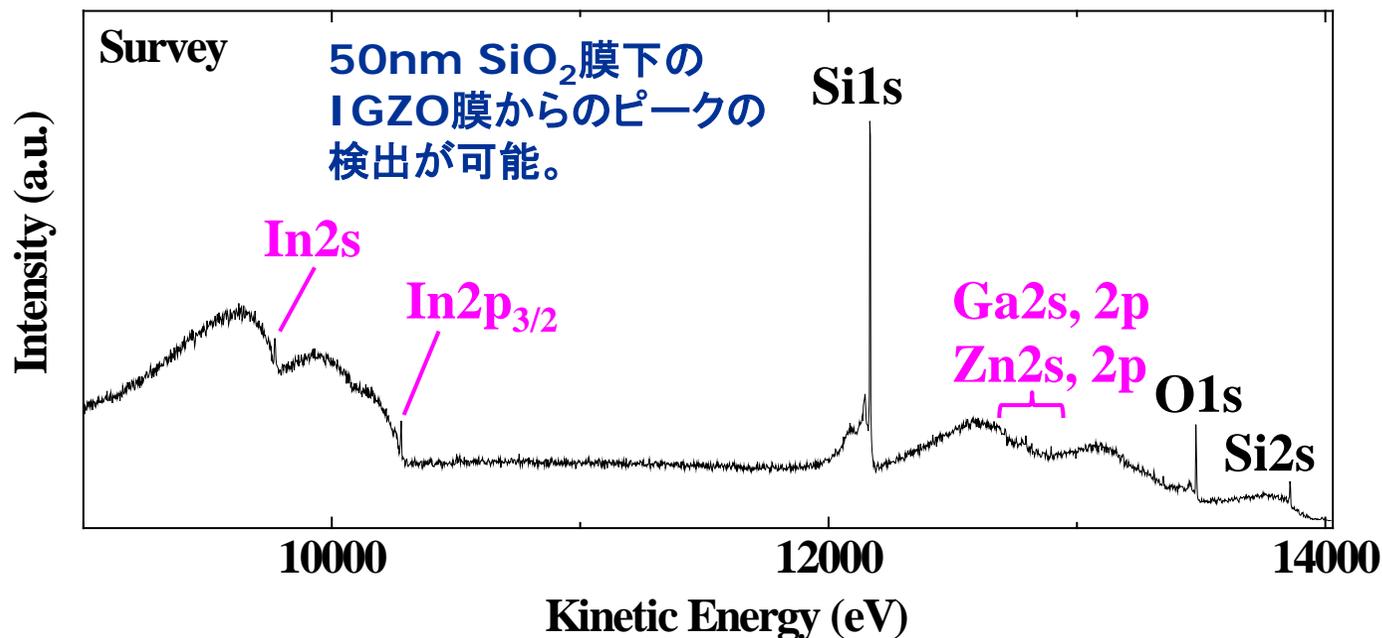
IGZO膜を薄くして分解能、収量の良いR4000で確認



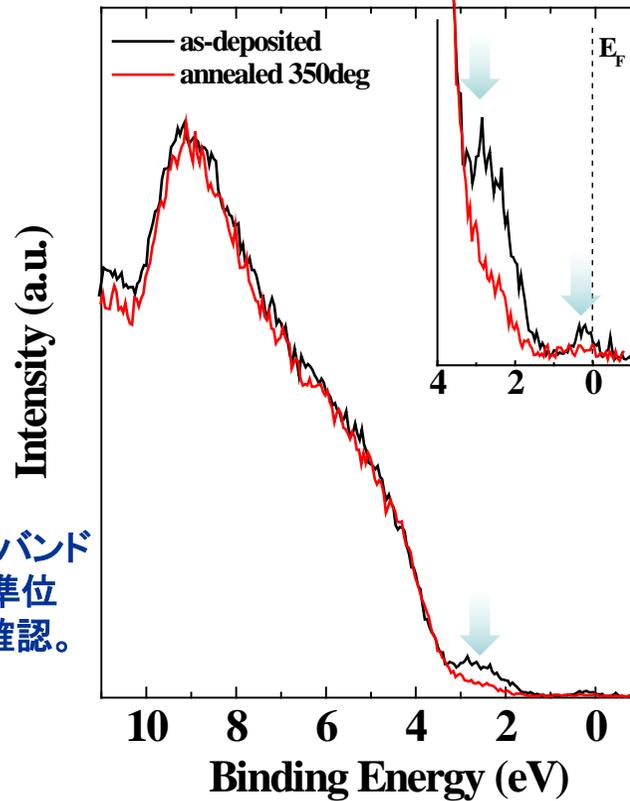
高運動エネルギー側にSiO₂と異なる結合状態?



14keV励起HAXPESによる厚膜下の界面状態分析

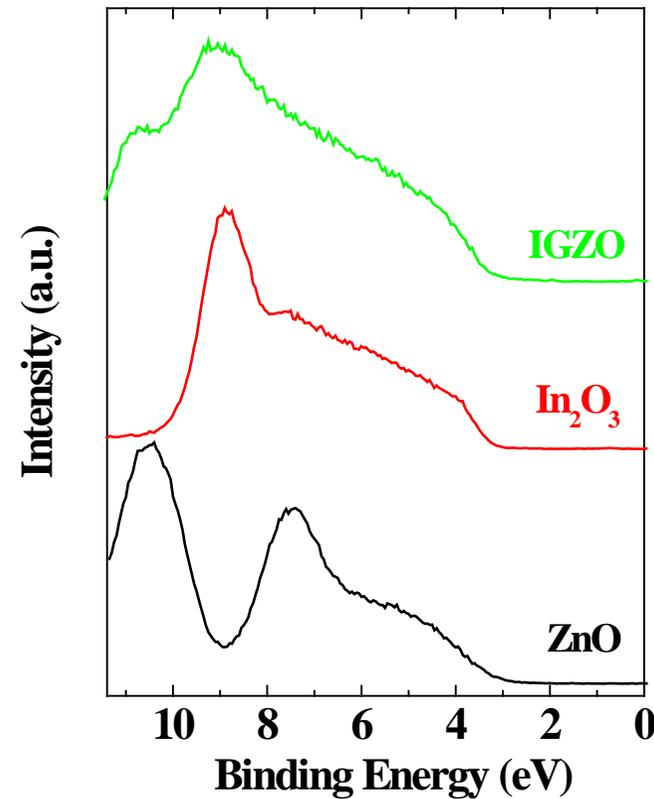


HAXPESによって半導体本来の特性を反映するバルク(深い領域)における、バレンスバンドを評価することが可能。出射角依存性と併せることで、表面～バルクにおける電子状態を評価することもできる。また、ラボXPSでは検出が難しいサブギャップ準位の検出できる可能性が高い。



熱処理によるバレンスバンド端の裾準位とフェルミ準位近傍の準位の減少を確認。

a-IGZO薄膜(アニール有、無)のバレンスバンド

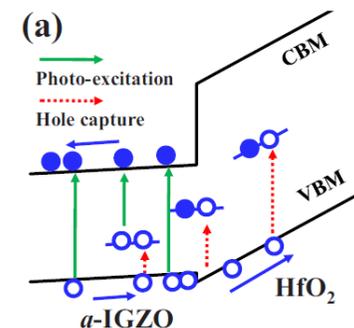


IGZO, In₂O₃, ZnO薄膜のバレンスバンド

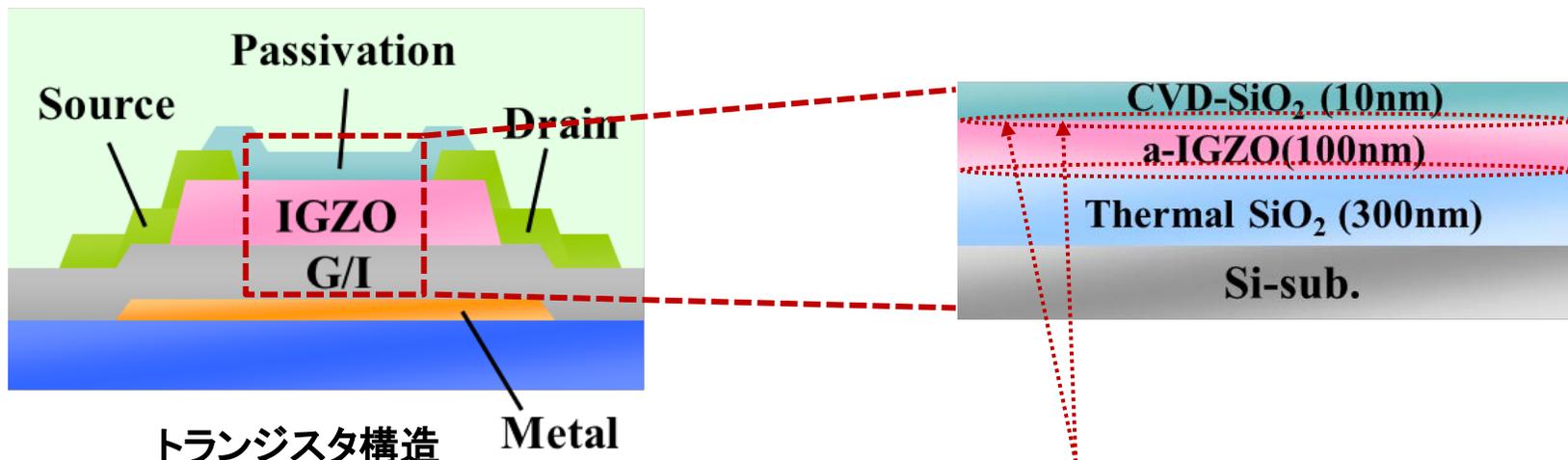
酸化物半導体TFTにおける駆動安定性や光暴露に対する重要な要因の一つとしてバンドオフセットが挙げられる。

XPSはバンドオフセットを評価できる数少ない評価手法であり、さらにHAXPESを使用することで実デバイスに近い構造を非破壊で評価することができる。

膜厚の異なる数種類の試料構造を準備することでHAXPESによるバンドオフセット評価が可能。

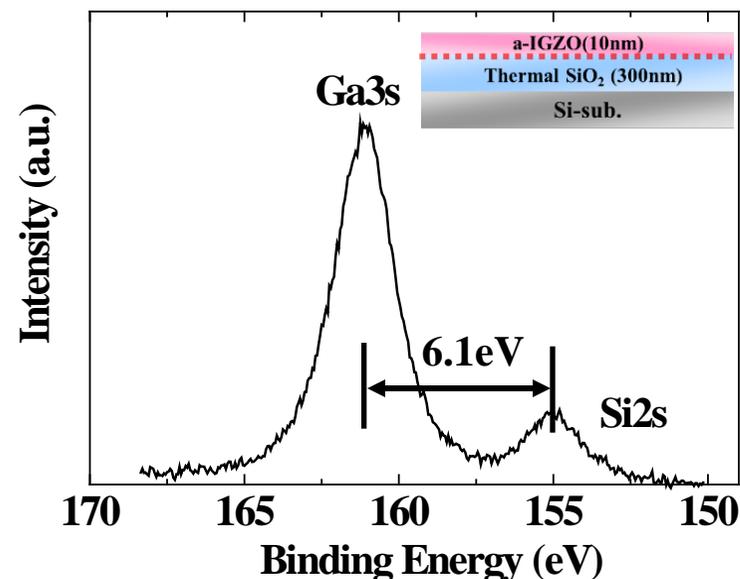
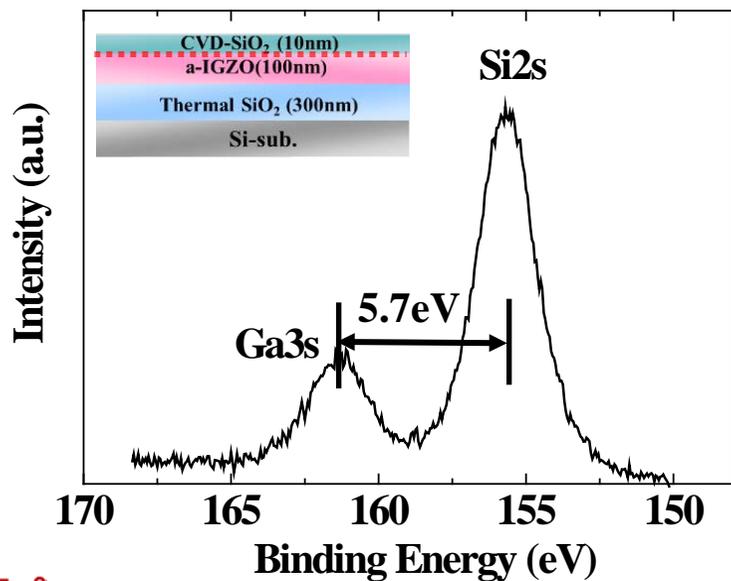
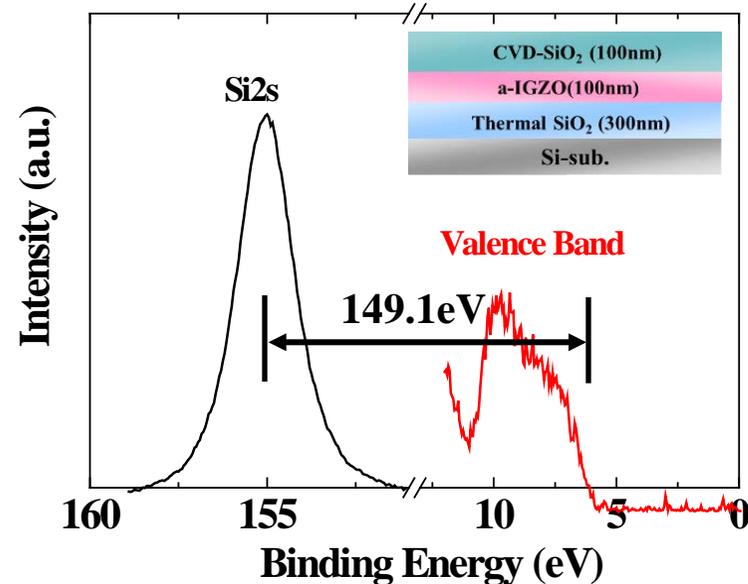
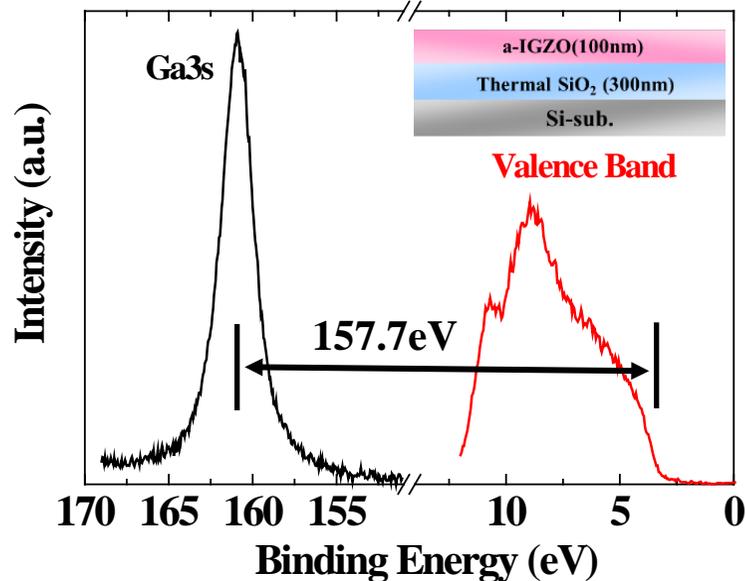


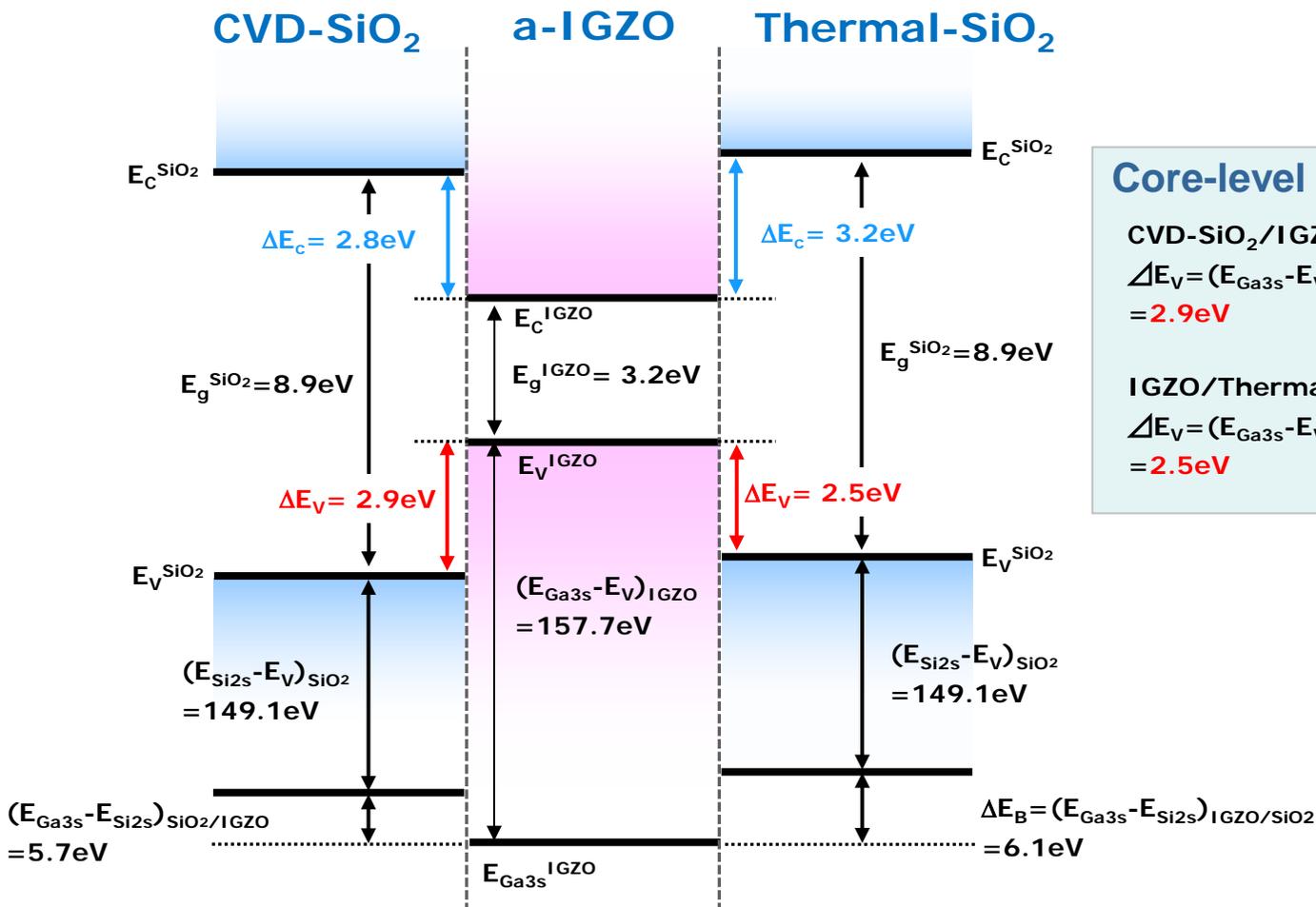
B. Ryu et. al., Appl. Phys. Lett, 97, 022108 (2010)



絶縁膜(保護膜)/酸化物半導体界面のバンドオフセットを求める。

酸化物半導体デバイスのバンドオフセット評価





Core-level photoemission-based method

CVD-SiO₂/IGZO interface

$$\Delta E_V = (E_{\text{Ga}3s} - E_V)_{\text{IGZO}} - (E_{\text{Si}2s} - E_V)_{\text{SiO}_2} - (E_{\text{Ga}3s} - E_{\text{Si}2s})_{\text{SiO}_2/\text{IGZO}} = 2.9 \text{ eV}$$

IGZO/Thermal-SiO₂ interface

$$\Delta E_V = (E_{\text{Ga}3s} - E_V)_{\text{IGZO}} - (E_{\text{Si}2s} - E_V)_{\text{SiO}_2} - (E_{\text{Ga}3s} - E_{\text{Si}2s})_{\text{SiO}_2/\text{IGZO}} = 2.5 \text{ eV}$$

まとめ

酸化物半導体薄膜やデバイスについて2つのHAXPES装置を使用した分析事例を紹介し、同手法がバルク領域における結合状態や電子状態、また絶縁膜との界面状態、バンド構造の評価にも有用であることを示した。

今後の展開

- ・時間依存性HAXPES(電荷トラップの評価)
- ・バイアスストレス状態での測定(劣化機構の解明)
- ・加熱測定