

エクステンディッド・アブストラクト

# 電子分光を用いた インジウム・亜鉛酸化物薄膜の電子状態解析

安居 麻美,\* 小川 慎吾

株式会社東レリサーチセンター 〒520-8567 滋賀県大津市園山 3 丁目 3 番 7 号

\*Asami\_Yasui@trc.toray.co.jp

(2018 年 5 月 22 日受理; 2018 年 7 月 11 日掲載決定)

X 線光電子分光法 (XPS) および反射電子エネルギー損失分光法 (REELS) を用いて, 透明導電性酸化物の一つであるインジウム・亜鉛酸化物 (In-Zn-O: IZO) の電子状態分析を行った事例を紹介する. 成膜時の酸素流量比を変えて作製したキャリア密度が異なる IZO 膜について, XPS, REELS 分析により電子状態の変化を系統的に捉えることができた.

## Study on Electronic States of Indium Zinc Oxide Films by Electron Spectroscopies

Asami Yasui\* and Shingo Ogawa

Toray Research Center, Inc., 3-3-7 Sonoyama, Otsu, Shiga, 520-8567, Japan

\*Asami\_Yasui@trc.toray.co.jp

(Received: May 22, 2018; Accepted: July 11, 2018)

The electronic states of indium zinc oxide (In-Zn-O: IZO), one of the transparent conductive oxides, were evaluated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and reflected electron energy loss spectroscopy (REELS). The carrier densities of the IZO films depending on the amount of oxygen vacancies are widely controlled by the oxygen flow ratios in the film deposition. In this study, we systematically investigated the relationship between the carrier densities and the electronic states of the IZO films.

### 1. はじめに

電子デバイスや光デバイスなどの材料開発において, 電気特性への寄与が大きな電子物性の評価は重要な位置を占めている. 特に, デバイスの高性能化のために, キャリア移動度や注入効率の制御が求められており, 材料の仕事関数やバンドギャップなどの電子物性を詳細に把握することは必要不可欠である. また, 多層構造を有するデバイスにおいて, 接合する界面に適合した材料を選択する指針を得るために, エネルギーバンドダイアグラム (価電子帯上端・伝導帯下端のエネルギー位置) 評価のニーズも高い. そこで, 本講演では, X 線光電子分光法 (X-ray

Photoelectron Spectroscopy: XPS) により仕事関数, 反射電子エネルギー損失分光法 (Reflected Electron Energy Loss Spectroscopy: REELS) を用いてバンドギャップを求め, さらにこれらの結果から, エネルギーバンドダイアグラムを評価した事例を述べる. 今回, 対象材料として, 透明でかつ成膜条件により様々な電気特性が得られることから, 各種デバイス材料に用いられているアモルファス酸化物半導体に注目した. 例えば, IGZO (In-Ga-Zn-O) は, アモルファス構造ながらも高いキャリア移動度を持つことから薄膜トランジスタの活性材料として使用されている[1]. また, ITO(In-Sn-O)や IZO な

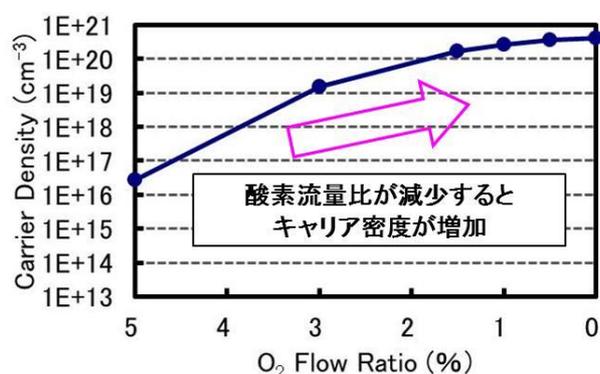


Fig.1. Relationship between the carrier densities and the oxygen flow ratios in the film deposition [3]. (color online)

どの透明導電性酸化物は、透明でかつ高い導電性を示すことから各種平面ディスプレイや太陽電池の電極などに用いられている。以降では、表面平坦性が優れた IZO 膜について、成膜時の酸素流量比を系統的に変えてキャリア密度が異なる試料を作製し、XPS, REELS によりバンドダイアグラムを評価した結果を述べる[2].

## 2. 実験および結果

### 2.1 試料

Si 基板上に  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  ターゲット ( $\text{In}_2\text{O}_3$  : 89.3 wt%,  $\text{ZnO}$  : 10.7 wt%) を用いて DC マグネトロンスパッタ法により IZO 膜を成膜した。キャリア密度の異なる IZO 膜の電子状態を調べるため、成膜時の酸素流量比が 0%, 1%, 5% (全圧 0.7 Pa,  $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ ) である 3 試料を準備した。今回異なる条件で作製した IZO 膜は、成膜時の酸素流量比が減少するとキャリア密度が増加することが分かっている (Fig. 1 参照) [3]. 各試料の IZO 膜厚について、酸素流量比 0% は 480 nm, 酸素流量比 1% は 450 nm, 酸素流量比 5% は 370 nm であった。

### 2.2 REELS による光学的バンドギャップ測定

REELS は、試料表面に一定のエネルギー (数百 eV 程度) の電子線を照射し、表面 (数 nm) で弾性散乱 (反射) もしくは非弾性散乱した電子をアナライザーで検出する。非弾性散乱電子のエネルギー損失過程は、価電子帯から伝導帯へのバンド間励起やプラズモン励起があるが、プラズモン励起過程により生じるエネルギー損失はバンド間励起により生じるエネルギー損失より大きい。そのため、数 eV 程度でエネルギーを損失する過程はバンド間励起が支配的となり、そのしきい値と弾性散乱電子のエネル

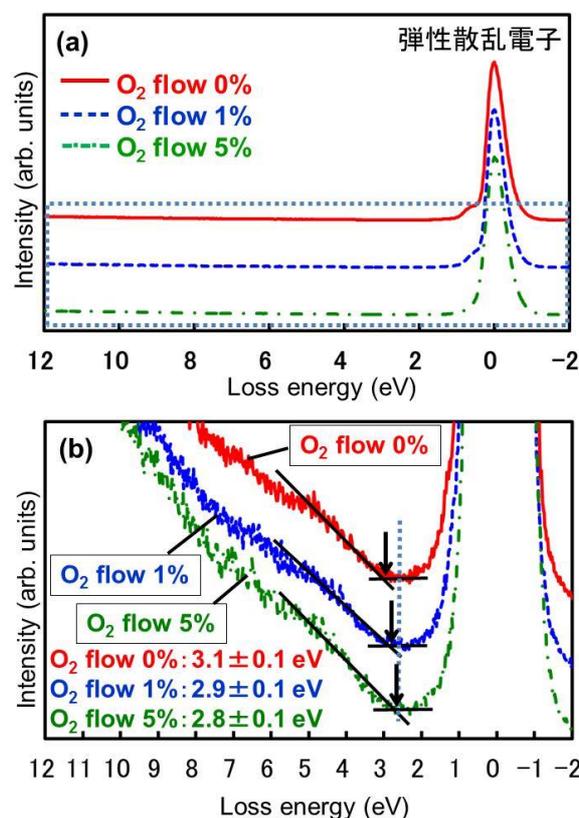


Fig.2. REELS spectra of the IZO films. (a) general view and (b) enlarged view. (color online)

ギー差から試料のバンドギャップが求められる。

REELS 測定に用いた励起電子線は、エネルギー 500 eV, 半値幅 0.6 eV である。励起電子線入射角度および散乱電子取り込み角度ともに、試料表面に対し  $90^\circ$  である。

IZO 膜の REELS スペクトルを Fig. 2 に示す。全試料ともに REELS で得られた光学的バンドギャップは 3 eV 程度であったが、酸素流量比が 5% から 0% へと減少するにつれて 2.8 eV から 3.1 eV へと僅かに増加した。

### 2.3 XPS による仕事関数測定

XPS は表面数 nm の元素組成および化学状態を得る手法として一般的に知られているが、試料にバイアスを印加することにより、表面近傍の仕事関数を求めることが可能である[4],[5].

また、仕事関数測定において、フェルミレベルに状態密度が存在しない場合、価電子帯上端のエネルギー位置を測定することになり、イオン化ポテンシャルが得られる。フェルミレベルに状態密度が存在しない材料では、対象試料上に金属膜を成膜し、成膜した金属のフェルミ位置を基準とし仕事関数値

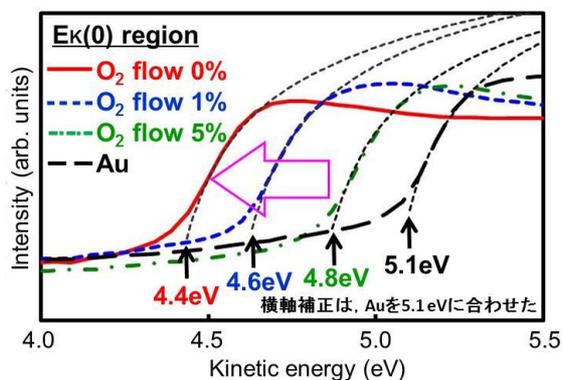


Fig.3. XPS spectra of  $E_k(0)$  region of the IZO films. (color online)

を求める。今回、IZO膜の端部に金を成膜し、成膜した金とIZO膜のフェルミレベルが一致していると仮定した上で、IZO膜の仕事関数を求めた。

XPS測定で得られたIZO膜および金の光電子スペクトルの低運動エネルギー側のしきい値  $E_k(0)$  領域のスペクトルを Fig. 3 に示す。なお、仕事関数値の算出は Fowler 関数フィッティングにより求めた [6]。その結果、酸素流量比が 5% から 0% へ減少 (キャリア密度が増加) するにつれて仕事関数が 4.8 eV から 4.4 eV へと低下する傾向が認められた。

### 3. 考察

REELSにより算出したバンドギャップ ( $E_g$ ) および XPSにより算出した仕事関数 (WF) から求めたバンドダイアグラムを Fig. 4 に示す。

なお、価電子帯上端と伝導帯下端エネルギー位置から決まるバンドギャップ (光学的バンドギャップとは異なり、化学構造で決まるバンドギャップ) は、本実験結果 (REELS) で得られた低キャリア密度試料 (酸素流量比 5%) で見積もられた 2.8 eV とし全試料同一と仮定した。酸素流量比 5% のフェルミレベルはバンドギャップ中に、酸素流量比 1% および 0% のフェルミレベルは伝導帯中に位置するモデルが示唆された。このことは、キャリア密度が  $\text{In}_2\text{O}_3$  の Mott 転移  $5.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  以上である酸素流量比が 1% と 0% の試料では、伝導帯に自由電子が入り込み、フェルミレベルが伝導帯中に存在する縮退した状態を示していると考えられる [7]。また、光学的バンドギャップとキャリア密度の関係は Burstein-Möss (BM) 効果の影響を受けることが知られている [8], [9]。BM 効果とは、キャリア密度が増加すると生成したキャリアが伝導帯の底部を占有し、バンド間の電子遷移に本来のバンドギャップよりも大きな励起

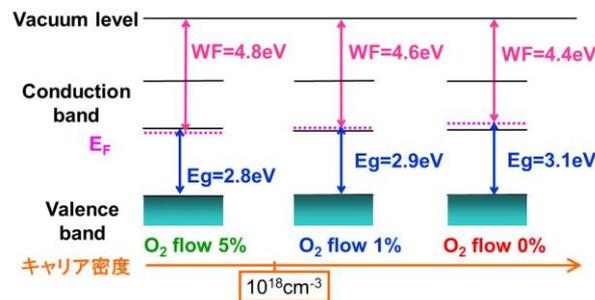


Fig.4. Band diagrams of the IZO films. (color online)

エネルギーが必要になる現象のことである。酸素流量比が 1% と 0% の試料では、結晶構造から決定されるバンドギャップよりも、REELS で求めた光学的バンドギャップが大きいと考えられ、今回の測定結果から求めたバンドダイアグラム測定結果はキャリア密度の変化により起こる BM シフトも捉えていると考えられる。

### 4. まとめ

XPS, REELS を用いた電子状態分析の事例として、透明導電性酸化物である IZO 膜のバンドダイアグラム評価について紹介した。今回用いた手法は、透明導電性酸化物だけでなく、各種薄膜の電子状態を評価する際にも適用できる方法である。また、今後も様々な新規材料に応じた電子状態解析を実施できるように進めていきたい。

### 5. 謝辞

ご紹介した IZO 膜は、青山学院大学の重里教授にご提供頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

### 6. 参考文献

- [1] T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, *J. Display Technology*, **5**, 273 (2009).
- [2] 安居麻美, 小川慎吾, *The TRC News*, No.119, 17 (2014).
- [3] T. Ashida, A. Miyamura, Y. Sato, T. Yagi, N. Taketoshi, T. Baba and Y. Shigesato, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 1178 (2007).
- [4] 吉武道子, *表面科学*, **28**, 397 (2007).
- [5] 日本表面科学会「新訂版・表面科学の基礎と応用」編集委員会編, 新訂版・表面科学の基礎と応用, 第 1 編第 5 章, pp. 132~133, エヌ・ティー・エス (2004).

- [ 6] 宮崎 誠一, *表面科学*, **29**, 84 (2008).
- [ 7] N. Preissler, O. Bierwagen, A. T. Ramu and J. S. Speck, *Phys. Rev. B* **88**, 085305 (2013).
- [ 8] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kajio, K. Inoue and Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, **496**, 99-103 (2006).
- [ 9] Y. Sato, T. Ashida, N. Oka and Y. Shigesato, *Appl. Phys. Express*, **3**, 061101 (2010).

#### 査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 牧野久雄 (高知工科大学)

#### [査読者 1-1]

今回の結果は, キャリア密度  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  台の試料に比較して,  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  台の他の 2 試料では伝導帯内にフェルミ準位があるという結果なので,  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  を臨界濃度としているのは少し違和感があります.  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上では縮退とするか, 例えば,  $\text{In}_2\text{O}_3$  の Mott 転移  $5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [1] より高い” など参照文献を付けた方がよろしいのではないのでしょうか.

[1] N. Preissler et al, *Phys. Rev. B* **88**, 085305 (2013).

#### [著者]

貴重なご意見を賜り, まことにありがとうございます. いただきましたご意見に基づき, 修正を行いました.

ご指摘に基づき, 「3. 考察」に追記を行いました.

#### [査読者 1-2]

バンドギャップは全試料同一と仮定したとありますが, 本実験結果で低キャリア密度 ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) の試料について見積もられた  $2.8 \text{ eV}$  と同一としたのか, 他の実験 (例えば光吸収) から見積もったバンドギャップを用いて同一としたのか不明です. 図 4 からは, 後者であり, フェルミ準位がギャップ内にあるような図になっています.

#### [著者]

IZO の真性バンドギャップ (光学的バンドギャップではなく化学構造で決まるバンドギャップ) は, バースタインモス効果が起きていない低キャリア密度の試料の REELS 結果で求めたバンドギャップ  $2.8 \text{ eV}$  と仮定しました. 修正に盛り込みました.