

メモリデバイス向け酸化物半導体薄膜トランジスタの熱劣化についての 深さ分解 HAXPES 分析

Depth-Resolved HAXPES Analysis of Thermal Degradation of Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors for Memory Devices

宮澤 徹也, 越智 元隆
Tetsuya Miyazawa, Mototaka Ochi

株式会社神戸製鋼所
Kobe Steel, Ltd.

HfO_x をゲート絶縁膜とした IGZO 薄膜トランジスタは、条件によって閾値電圧が負側にシフトするといったデバイス特性上に不利な現象が起こることがある。この理由を明らかにするために薄膜トランジスタと同じ条件でサンプルを作製し、3次元空間分解 HAXPES の有効性を検証した。VB に着目したところ、深さ方向において化学状態の異なる様子が確認された。3次元空間分解 HAXPES は本課題のような課題解決に有効であることがわかった。

キーワード：HAXPES、酸化物半導体、IGZO、薄膜トランジスタ、酸化ハフニウム

背景と研究目的：

フラットパネルディスプレイなどの表示画素を制御するためにアモルファス系の酸化物半導体薄膜トランジスタ (TFT) の開発が行われている。特に IGZO (In:Ga:Zn=1:1:1) と呼ばれる三元系組成の酸化物半導体が特性に優れている。高移動度などの特徴をもつ酸化物半導体 TFT は、ディスプレイ用途のみならず、超集積エレクトロニクス分野でも注目を集めてきており、今後メモリデバイス応用、三次元集積デバイス、などへの応用が期待されている。2021年に HfO_x と IGZO を用いた半導体メモリ向け TFT を開発した報告がなされた[1]。

典型的な酸化物半導体 TFT は、保護膜 (SiO₂)、酸化物半導体 (IGZO)、ゲート絶縁膜 (HfO_x) から構成されている。これにソース・ドレイン電極 (Mo)、ゲート電極 (Mo) を付け加えることで電気的な制御を行う。メモリ向け TFT ではゲート絶縁膜の薄膜化が重要で、従来ディスプレイ用途で使用されてきた SiO₂ に代わって、高い比誘電率を持つ HfO_x が使用されている。著者らはこれまで HfO_x をゲート絶縁膜として使用した TFT の開発を行ってきた。ドレイン電流-ゲート電圧の特性を調査した結果、TFT 作製条件のうちの HfO_x の酸化方法によって閾値電圧の負側へのシフトが確認された。この特性の変化は一般的にデバイスとして不利な要素である。そのため、材料開発へのフィードバックをするためにはこの原因を明らかにすることが必要である。これまで我々は、HfO_x の単一膜の TDS 測定の結果から、HfO_x を O₃ で酸化した場合と H₂O で酸化した場合では後者の方が水素の放出量が多いことを確認した。

そこで本課題では、上記で述べた TFT と同じ構造において、各薄膜の化学状態の関係性を調べるために HAXPES を用いた。また、TFT は薄膜の積層構造となっているため、深さ方向の情報を区別することが可能な 3次元空間分解 HAXPES 装置を用いた。

実験：

試料は、表面側から SiO₂ 膜(4 nm)/IGZO 膜(8 nm)/HfO_x 膜(10 nm)/Si 基板という構造になるように成膜した (In:Ga:Zn = 1:1:1)。IGZO 膜の組成は In:Ga:Zn=1:1:1 である。SiO₂ 膜は保護膜、IGZO 膜は半導体層、HfO_x 膜はゲート絶縁膜である。また、帯電防止と結合エネルギー較正のため、試料表面の一部に Au を成膜した。この試料を、300°C、350°C、400°C、500°C で加熱し、それぞれ HAXPES 分析を行った。HAXPES 分析装置は BL09XU の 3次元空間分解 HAXPES 装置である。測定条件は、 $h\nu = 7943 \text{ eV}$ 、サンプル角度 = -35°、パスエネルギー = 200 eV とした。測定領域は、Si 1s、O 1s、In 3d、Ga 2p、Zn 2p、Hf 4d、Hf 4f 価電子帯とした。結合エネルギー軸の較正は、

Au のフェルミ準位が 0eV となるように行った。TOA は 85 度とした。帯電は生じていなかったため、中和銃は使用しなかった。角度を深さに変換するときは 0.5 degree = 1 nm とした。

結果：

図 1 は Fermi 準位付近の HAXPES 測定結果である。図 1a は熱処理していない試料、図 1b は 500°C で熱処理した試料、強度は最大値が 1 となるように規格化した。縦軸は光電子の検出深さを示しており、光電子の検出角を検出深さに変換する測定デバイスを用いて較正した。測定原理上、検出深さが深い位置のスペクトルには浅い位置のスペクトルも重畳されることに注意が必要である。

図 1c は図 1b から図 1a の光電子強度を差し引いた結果である。検出深さが 4 - 12 nm の間で 0 - 2 eV に顕著な差分が見られた。熱処理をしていない試料の方が、この結合エネルギー領域の状態密度が大きいことを示している。先行研究[2]によると、この領域の状態密度は、酸素欠陥、O-O 結合、O²⁻ 状態、未結合 O、H 関連欠陥、準安定ドナー (V_o²⁺、(O-O)²⁻) 状態を示す。これらのうちデバイスとして動作するのに必要な状態が加熱によって変化したと考えられる。

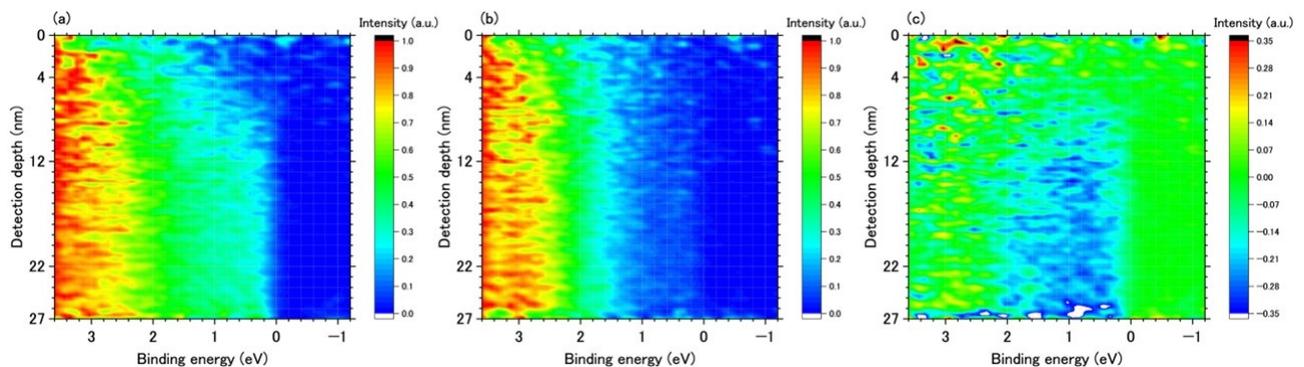


図 1. (a)未加熱サンプル、(b)500°C加熱サンプルの価電子帯の深さ分解 HAXPES スペクトル、(c) 500°C加熱と未加熱の差分

参考文献：

- [1] J. Wu *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices* **68**, 6617 (2021).
- [2] R. Nakazawa *et al.*, *J. Appl. Phys.* **135**, 085301 (2024).