

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度秀でた利用成果 高エネルギー分解能 EELS の半導体局所キャリア濃度評価への適用

(株) 東レリサーチセンター 川崎 直彦, 稲元 伸, 大塚 祐二
京都大学 治田 充貴, 倉田 博基

1. はじめに

トランジスタに代表される半導体素子は、微細化による高集積化を進めることで処理能力が向上されてきた。トランジスタとは、n型、p型半導体の接合を利用して電流を制御し、スイッチングや信号増幅を行う素子である。n型、p型半導体では、真性半導体に不純物が注入され、電子や正孔がキャリアとしての役割を果たしている。従って、トランジスタの設計には、キャリア濃度の制御と正確な測定が重要である。電気特性測定以外の方法では、反射率測定、ラマン分光などの光学的手法によってキャリア濃度を評価できることが報告されている [1]。近年では素子の微細化により、ナノメートルレベルでの局所的なキャリア濃度評価に対する要望が高まっているが、数 nm 以下の分解能でそれを実現させることは難しかった。

走査型透過電子顕微鏡 (STEM: scanning transmission electron microscopy) は、1nm 程度以下に絞った電子ビームを用いて、像観察による微細素子形状・サイズ評価や、エネルギー分散特性 X 線分光法 (EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy) ・電子エネルギー損失スペクトル (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) による元素組成分析が可能なツールとして広く普及している。EELS スペクトルにおいて赤外領域に現れるキャリアプラズモンピークを検出すれば、ナノオーダーの空間分解能でキャリア濃度を評価できると考えられる。しかし、汎用的な STEM-EELS のエネルギー分解能は 0.3 ~ 0.7 eV 程度であり、赤外領域 (1.0 eV 以下) のシグナルはゼロロスピークの裾に埋もれて検出することが難しい。そこで、マテリアルリサーチインフラの制度を利用し、京都大学が保有する最先端のモノクロメータ搭載 STEM による高エネルギー分解能 EELS を用いて、微細トランジスタの局所キャリア濃度について知見を得ることを試みた。



左から 治田 充貴 (京都大学), 川崎 直彦 (東レリサーチセンター), 倉田 博基 (京都大学)

2. 実験方法

市販のディスプレイパネルを解体し、半導体薄層に InGaZnO (IGZO) を採用した薄膜トランジスタ (TFT: thin film transistor) 部を抽出して、本研究における試料とした。IGZO は、高い電子移動度によってトランジスタのチャネルとしての応用が期待される材料であり、ディスプレイ駆動回路の薄膜トランジスタだけでなく、近年



図1 測定に用いたモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡 JEM-ARM200F

は、3次元メモリデバイスでの利用も検討されている [2]. IGZO の電子構造では、価電子帯上端が酸素の p 軌道、伝導帯下端が金属の s 軌道で構成されているが、金属の s 軌道は球対称で隣り合う軌道との空間的重なりが大きいいため、構造が乱れて非晶質となってもキャリア電子の導電パスとして機能することができる [3]. また、第一原理計算を用いて、IGZO に酸素欠損や格子間水素を導入すると、フェルミレベル近傍の電子状態密度が変化してドナーとして振舞う、つまりキャリア電子濃度が増加することも報告されている [4]. 従って、トランジスタ中の IGZO は、欠陥や不純物によって電子構造やキャリア濃度が制御されていると考えられる。

試料に高速電子を照射すると様々な相互作用が起きるが、EELS は、試料中での非弾性散乱による透過電子のエネルギー損失を検出する手法であり、光の吸収分光法とほぼ等価な情報を与える。STEM 機能との併用により、サブナノメートルの空間分解能で組成分析のみでなく、電子状態・化学状態の解析が可能であることが特徴である。EELS では、価電子帯から伝導帯への電子励起をも観測できるため、IGZO の電子構造に関する情報も得ることができる。

ディスプレイパネルから TFT 部を抽出した後は、ソース・ドレイン電極と IGZO 薄層とのコンタクト部、およびゲート電極が含まれるような断面でカットし、FIB (focused ion beam) を用いて、入射電子が透過するように 50 nm 厚程度に薄片化した。一般的にトランジスタでは、ゲート電極下のチャンネル領域に比べて、ソース・ドレイン電極に近い側の方が、電極とのコンタクト抵抗を低減するために半導体中のキャリア濃度が高い [5]. 本試料においては、IGZO 薄層のうち、チャンネル領域、および、ソース・ドレインとゲート電極の間に位置する高キャリア電子濃度 (n^+) 領域において、EELS スペクトルを取得した。前述のように、キャリアプラズモンに関する

知見を得るためには、1 eV 以下の低エネルギー領域でのスペクトルが必要であり、汎用装置では実現できないため、モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡 JEM-ARM200F (図 1) を用いて加速電圧 60kV で測定を行った。EELS スペクトルは、エネルギー分散面にシンチレータと CCD が装備された Gatan 社の GIF Quantumn ERS で取得した。



3. IGZO 薄層の結晶性と電子構造

図 2 に今回の試料の断面 BF (bright field) -STEM 像を示す。IGZO 薄層の厚さは、チャンネル領域で 40 nm、 n^+ 領域で 35 nm 程度であった。(c) 高倍像において、結晶性を示唆する格子縞は認められず、いずれの領域も IGZO は非晶質であると言える。また、EDX 測定で元素組成を確認したが、チャンネル、 n^+ 領域間で O, Ga, Zn, In の組成比に関して差異は認められなかった。

次に、IGZO の電子構造に関する情報を得るため、1-4 eV 付近に注目し、分解能 0.1 eV の実験条件で EELS スペクトルを取得した。図 3 はチャンネル領域、 n^+ 領域のスペクトル強度を規格化して表示したものである。いずれのスペクトルも、3.2eV 付近に強度の立ち上がり認められ、価電子帯と伝導帯とのエネルギーギャップが 3.2eV 程度であると言える。また、1.8-3.2eV 付近に着目すると、 n^+ 領域はゼロロスピークの裾強度がチャンネル領域ほどには低下しないことから、 n^+ 領域には電子励起を伴うエネルギー準位がギャップ内に存在すると推察され、ギャップ内準位がキャリア電子の伝導に寄与していることが示唆される。この 1-4 eV 付近のエネルギー領域は、後述するキャリアプラズモンよりも高エネルギー側に位置するため、キャリアプラズモンの測定と比べると、高いエネルギー分解能を必要とはしない。しかし、分解能 0.4 eV の

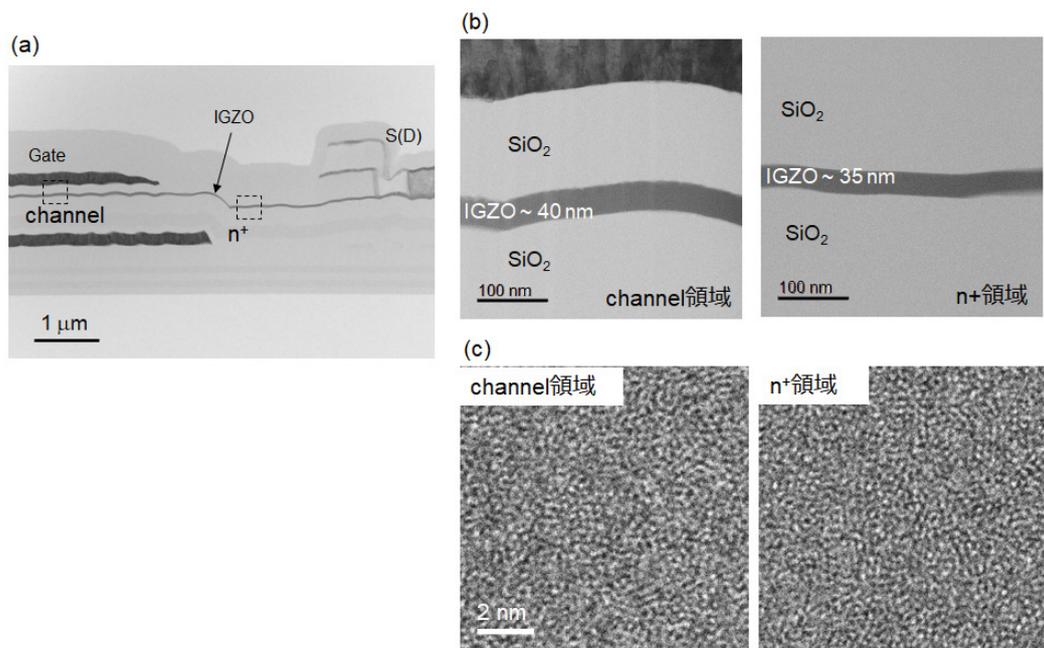


図2 断面BF (bright field) -STEM像. (a) 全体像, (b) IGZO 薄層の中倍像, (c) IGZO 薄層の高倍像.

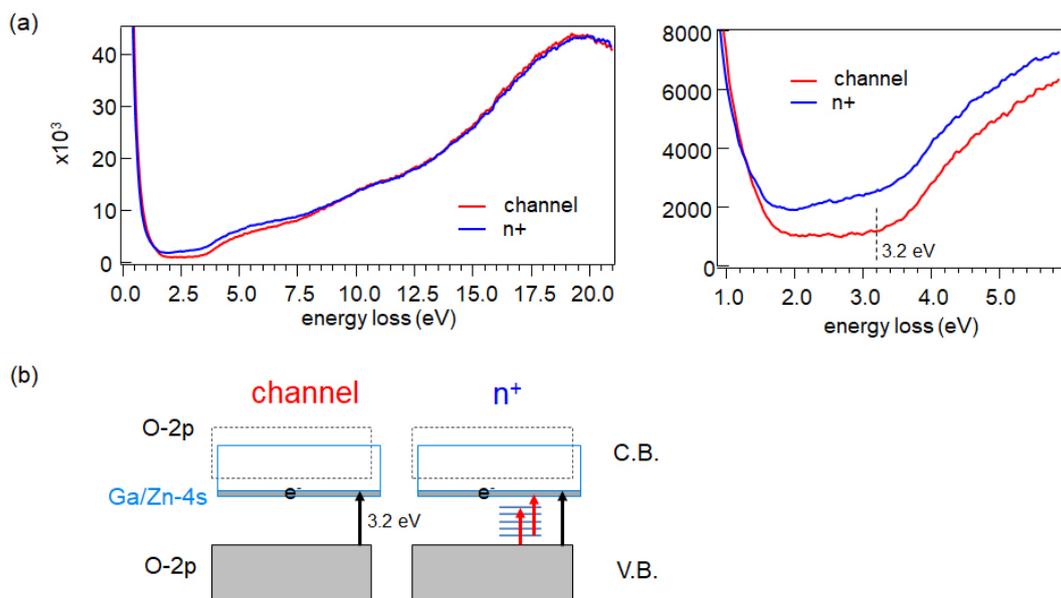


図3 (a) 電子構造を評価する目的で取得したEELSスペクトル, (b) 推察される電子構造の模式図.

汎用的なSTEM-EELSでは、ゼロスピークの裾に埋もれてチャンネル領域とn⁺領域との差を明瞭に検出することは難しかった。電子構造を考察するためのEELSスペクトルにおいても、モノクロメータは優位であると言える。

デルにおけるプラズマエネルギーは次式のように与えられる。ここで、nは電子密度、eは電気素量、mは電子の有効質量、ε₀は真空の誘電率である。

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1)$$

4. IGZO 薄層のキャリア電子濃度評価

EELSで半導体のキャリアプラズモンを評価した例は過去にほとんど報告されていないため、ピークが出現するエネルギー位置をおおまかな計算や文献から事前に見積り、測定条件の選定に役立てることとした。自由電子モ

まず、最も一般的な半導体であるSiのスペクトルから、半導体のキャリアプラズモンピーク位置がどの程度になるかを考えた。Siのlow-loss EELSスペクトルでは、価電子全体の集団振動であるバルクプラズモンのピークが16.9eVに認められる [6]。Siの結晶構造からSi原子密

度を計算すると 4.96×10^{22} atoms/cm³ であるが、Si の電子配置は [Ne]3s²3p² であり、1 原子あたりの価電子数は 4 であるため、価電子密度は 1.98×10^{23} cm⁻³ となる。この密度 (n) の価電子による集団振動のピーク位置 (E_p) が 16.9eV になることから、(1) 式を考えると、キャリアプラズモンのピーク位置は、キャリア電子密度が 1.98×10^{21} cm⁻³ の時 1.69eV、 1.98×10^{19} cm⁻³ の時 0.17eV と見積もられる。今回使用するモノクロメータ付き EELS のエネルギー分解能が最高で 30meV 程度であり、150meV 程度以上のエネルギー領域ではゼロロスピークの裾に埋もれずに信号を得られるとすれば、およそ 2×10^{19} cm⁻³ 程度以上のキャリア濃度があれば EELS スペクトルで検出できると考えられる。19 乗台のキャリア濃度は半導体においては高濃度に分類されるものの、高濃度のキャリア電子は EELS で評価できることが期待される。

上述の見積は、キャリア電子と価電子の有効質量が等しいという仮定のもとで成立するため、実際のキャリアプラズモンピークエネルギーとは異なることが考えられる。そこで、過去に報告されている酸化半導体の光学スペクトルから、キャリア電子のプラズマエネルギーを読み取ることとした。キャリア電子濃度がそれぞれ、 1.0×10^{20} , 0.7×10^{20} , 0.8×10^{20} cm⁻³ の AlGaZnO(AGZO), InGaZnO(IGZO), AlInZnO(AIZO) の透過スペクトル [7] を見ると、透過率が急激に変化する波長が 1500-2000nm 付近に認められた。Ag や Au などの貴金属で良く知られているように、誘電率の実部の正負の符号が変わるエネルギー、つまりプラズマエネルギー付近において、光の反射率や透過率が大きく変化する [8]。従って、文献 [7] で報告されている AGZO, IGZO, AIZO では 1500-2500nm の波長に相当する 500-800meV 付近がプラズマエネルギーであると考えられ、EELS で酸化半導体のキャリアプラズモンを検出することは可能であると期待される。

これらの見積により、上述の文献 [7] よりもやや低濃度の 19 乗台前半までのキャリア電子の検出をターゲットとして、300meV 程度を検出すべき最低エネルギーと想定し、分解能 60meV の実験条件で、十分なスペクトル強度とエネルギー分解能とを両立させた。また、5msec の短

時間で取得したスペクトルを 2000 点程度足し合わせることで、測定中のエネルギードリフトの影響によるエネルギー分解能の劣化を抑制した。短時間で取得したスペクトルでは、CCD のダークノイズが顕著であるため、本測定とは別に電子ビームを露光させずに同一条件で多点測定を実施してダークノイズを精度良く求め、実験スペクトルから除去した。この方法は、本研究の実施機関である京都大学の治田らが開発したものである [9]。さらに、ドリフトによってエネルギー軸方向にシフトした多点スペクトルをゼロロスピーク位置で補正しながら足し合わせることで、CCD の固定パターンノイズをも除去した。

この方法で取得した EELS スペクトルでは、図 4 に示すようにキャリアプラズモンに起因するショルダーを明瞭に認めることができる。ピーク位置は、チャンネル領域、n⁺ 領域で、それぞれ、0.34, 0.44eV 程度であった。(1) 式からわかるように、キャリア電子濃度 (n) が高い方がプラズマエネルギー (E_p) は高エネルギーであり、n⁺ 領域の方がチャンネル領域とよりもキャリア電子濃度が高いことを実験的に検出することに成功した。これらのピークエネルギーから、(1) 式を使って、キャリア電子の有効質量はいずれの領域でも同等であるという仮定のもとでキャリア濃度の違いを計算すると、チャンネル領域に対して n⁺ 領域の濃度は 2 倍程度と見積もられるが、一般的な TFT ではチャンネル領域と n⁺ 領域とではキャリア濃度には 2 桁程度以上の違いがあると考えられている [10]。EELS から見積もった濃度差が実際よりも小さいと想定されることに関しては、今回使用した薄片試料が FIB の Ga⁺ イオン、つまり荷電粒子ビームによる加工で作製されたため、試料本来のキャリア電子分布の傾向は保ちながらも、キャリア濃度が均一化する方向に変調されたことが要因と推察している。回路が形成された微細な電子デバイスに対して FIB 加工を行うと、イオンビームによる静電破壊がしばしば問題となることは知られており [11]、今回の薄片試料でも TFT の電気特性を変調させるようなダメージを受けていると考えられる。キャリア濃度を評価するための EELS 測定においては、FIB による薄片試料作製中に帯電防止などの精密な対策を施すことが必要と考えられ、今後の課題としたい。

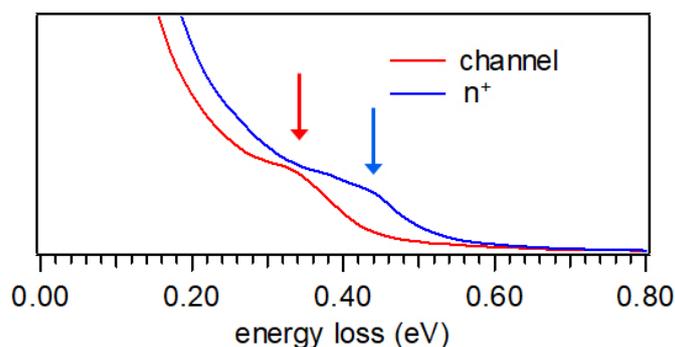


図4 EELS スペクトルに現れたキャリアプラズモンピーク

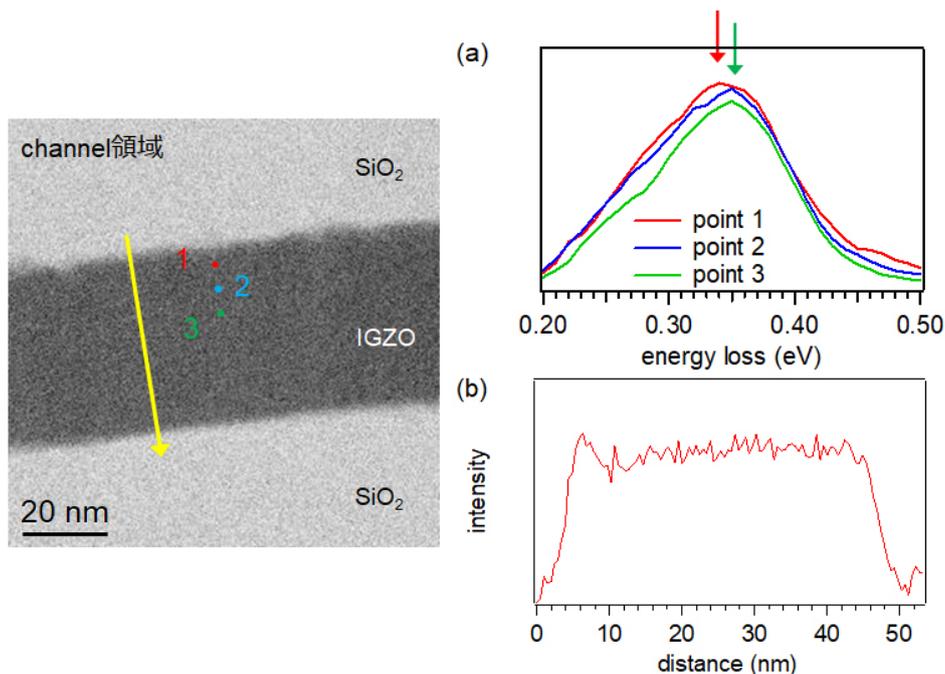


図5 TFTのチャンネル領域における (a) キャリアプラズモンピークの深さ方向変化、および (b) キャリアプラズモンピーク強度の深さ方向プロファイル

キャリア電子濃度を定量的に評価することは今回のデータにおいては難しいものの、濃度の大小関係に関しては検出できた。次に、この定性的な評価の空間分解能を把握するため、TFTのIGZO薄層において深さ方向のスペクトル挙動を調べた。図5(a)は、上層側のSiO₂との界面から、6、12、18 nmの深さ（それぞれをpoint 1, 2, 3とする）で取得したEELSスペクトルである。キャリアプラズモンピーク位置におけるバックグラウンドを除去している。表面側（point 1）のピーク位置は、より深い箇所（point 2, 3）に比べて僅かに低エネルギー側へシフトしており、表面側ではキャリア電子濃度が僅かに低いことが示唆される。また、200-400 meVにおけるバックグラウンド除去後の積分強度を深さ方向にプロットしたプロファイル（図5(b))を見ると、絶縁層であるSiO₂側でキャリアプラズモンピークが減少しているが、IGZO側から見ると、強度の減少開始点から減少が収束するまでの距離はおよそ5 nm程度であり、緩やかな傾きを持ってキャリアプラズモンピークが減少している。この測定に用いた電子ビーム径は0.2 nm程度であることを考慮すると、図5(a), (b)のスペクトルおよびプロファイルの挙動から、キャリアプラズモン測定空間分解能は数 nm程度であると推察され、膜厚が40 nm程度のIGZO層では深さ方向のキャリア電子濃度分布も評価できると考えられる。

5. おわりに

本研究では、半導体デバイスにおける局所的な電子構

造およびキャリア電子濃度について、モノクロメータ搭載STEMによる高空間かつ高エネルギー分解能STEM-EELSを用いて知見を得ることを試みた。1-4 eVのスペクトルからTFTの半導体（IGZO）薄層の電子構造を考えると、チャンネル領域よりもn⁺領域においてギャップ内準位が多く存在すると推察された。また、より高エネルギー分解能の条件でスペクトルを取得すると、0.34 eV, 0.44 eVに位置するキャリアプラズモンピークをチャンネル領域、n⁺領域いずれにおいても明瞭に認めることができ、チャンネル領域よりもn⁺領域の方が、IGZO層のキャリア電子濃度が高いことを実験的に証明することができた。この測定の空間分解能は数 nm程度と見積もられ、IGZO薄層の深さ方向においてもキャリア電子濃度の僅かな変化を検出できることが示唆された。数 nm程度の高い空間分解能でキャリア濃度を評価する需要はあるものの、従来の測定手法では実現できなかったため、キャリア電子濃度の定量的な評価にはまだ課題が残るものの、半導体デバイスの解析においてブレークスルーとなる訴求力の高い成果を得ることができた。今後は、さらに、Siや化合物半導体など他の半導体デバイスにも適用し、それぞれで要求されるキャリア濃度の検出下限に対して測定条件の最適化を図っていきたい。

モノクロメータによるSTEM-EELSは従来よりも1桁以上高いエネルギー分解能を実現するため、ナノオーダーの空間分解能で赤外～可視領域の分光分析が可能であり、半導体以外にも様々な分野で多くの応用の可能性を秘めた新しい測定技術であるが、測定装置が高価である、操作も容易でない等の理由により広く普及はできていないと感じている。本記事の執筆者は受託分析業務を生業と

する企業に所属しており、優れた分析技術を世に提供して産業の発展に貢献したいという動機はマテリアル先端リサーチインフラ (ARIM) にも共通すると思われる。本成果によって、モノクロメータ EELS の可能性が広く知られて応用分野が更に拡大すること、また、これから得られるであろう多くの成果が ARIM のデータ活用によって集積されて、研究の革新が起きやすくなることを望んでおり、今後も 1 ユーザーとして協力させて頂きたい。

6. 謝辞

本研究は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (京都大学 微細構造解析プラットフォーム, 課題番号: A-21-KT-0043) の支援を受けて実施された。京都大学の倉田 博基教授, 治田 充貴准教授を筆頭に研究室の皆さまには、装置の操作、データの取得・処理方法に関して原理から丁寧に教示頂いたこと、また、データの解釈や考察についても議論させて頂いたことに深く感謝する。

参考文献

- [1] K. Kanegae, M. Kaneko, T. Kimoto, M. Horita, J. Suda, "Characterization of carrier concentration and mobility of GaN bulk substrates by Raman scattering and infrared reflectance spectroscopies", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 070309 (2018).
- [2] F. Mo, Y. Tagawa, C. Jin, M. Ahn, T. Saraya, T. Hiramoto, M. Kobayashi, "Low-Voltage Operating Ferroelectric FET with Ultrathin IGZO Channel for High-Density Memory Application", *IEEE J. Electron Devices Soc.* **8**, 717 (2020).
- [3] J. S. Park, W.-J. Maeng, H.-S. Kim, J.-S. Park, "Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices", *Thin Solid Films*, **520**, 1679 (2012).
- [4] C. Chen, K.-C. Cheng, E. Chagarov, J. Kanicki, "Crystalline In-Ga-Zn-O Density of States and Energy Band Structure Calculation Using Density Function Theory", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 091102 (2011).
- [5] S.-Y. Hong, H.-J. Kim, D.-H. Kim, H.-Y. J, S.-H. Song, I.-T. Cho, J. Noh, P. S. Yun, S.-W. Lee, K.-S. Park, S. Yoon, I. B. Kang, H.-I. Kwon, "Study on the Lateral Carrier Diffusion and Source-Drain Series Resistance in Self-Aligned Top-Gate Coplanar InGaZnO Thin-Film Transistors", *Sci Rep*, **9**, 6588 (2019).
- [6] EELS Atlas, <https://eels.info/atlas>
- [7] D. B. Potter, M. J. Powell, I. P. Parkin, C. J. Carmalt, "Aluminium/gallium, indium/gallium, and aluminium/indium co-doped ZnO thin films deposited via aerosol assisted CVD", *J. Mater. Chem. C*, **6**, 588 (2018).
- [8] 佐藤勝昭, "金属の色の物理的起源", http://home.sato-gallery.com/education/kouza/metal_color_seminar.pdf
- [9] M. Haruta, Y. Fujiyoshi, T. Nemoto, A. Ishizuka, K. Ishizuka, H. Kurata, "Extremely low count detection for EELS spectrum imaging by reducing CCD read-out noise", *Ultramicroscopy* **207**, 112827 (2019).
- [10] C.-C. Hsu, H.-P. Chen, W.-C. Ting, "Correlation Between Carrier Concentration Distribution, I-V and C-V Characteristics of a-InGaZnO TFTs", *JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY*, **12**, 328 (2016).
- [11] J. Benbrik, P. Perdu, B. Benteo, S. Desplats, N. Labat, A. Touboul, Y. Danto. "Electrical degradation of CMOS devices due to focused ion beam exposure" Proc. 3rd international symposium on plasma process induced damage, Honolulu, HI, 128 (1998).

(株式会社東レリサーチセンター 川崎 直彦)



Nanotechnology Hub
KYOTO UNIVERSITY

【お問い合わせ】

京都大学 ナノテクノロジーハブ拠点

☎ 075-753-5231

E-mail kyodai-hub@saci.kyoto-u.ac.jp

ホームページ

<http://www.nanoplat.cpier.kyoto-u.ac.jp/>