



半導体バンドギャップ内の界面準位を 分光学的に観測する新規技術

小林 光*

New spectroscopic method for the observation
of interface states in the semiconductor band-gap

Key Words : Interface states, MOS, semiconductor band-gap, XPS, bias

1. はじめに

金属-酸化物-半導体(MOS)構造は、LSIの基本構造であり、また、太陽電池や化学センサーにも応用されている重要な構造である。特に、LSIではその集積度の増加に伴って、MOSデバイスにおける酸化膜の膜厚は減少し、界面の制御が益々重要になってきている。半導体界面に存在する半導体のバンドギャップ内のエネルギー準位、すなわち界面準位には電荷が蓄積することによって、半導体内のバンドベンディングが変化する。また、界面準位を介して金属と半導体間に電流が流れたり、電子-ホールの再結合中心となる。この様なことから、界面準位はMOSデバイスの不安定性を引き起こし信頼性を低下させる。また、絶縁破壊の原因にもなりうる。

酸化膜厚が5nm程度以上あり、これをトンネル電流が流れない場合は、界面準位のエネルギー分布は電気容量-電圧(C-V)測定や^{1,2)}コンダクタンス-電圧(G-V)測定^{3,4)}などの電氣的測定によって間接的に求めることができる。つまり、界面準位は電荷を蓄積できるため、これを電気容量と見なし、等価回路を仮定してMOSデバイスの電気容量やコンダクタンスを測定することによって、界面準位に関する情報を得ることができる⁵⁾。この場合、ドーパントの均一性の仮定、界面の平坦性の仮定、高周波(ま

たは低周波)測定では全ての界面準位がこれに追従する(またはしない)といった様々な仮定を必要とする。さらに、価電子帯や伝導帯近傍の界面準位を観測することは困難であるという問題点もある。

一方、酸化膜厚が5nm程度以下となりトンネル電流が流れる場合、電氣的測定は困難となり、これから界面準位のエネルギー分布を求めることが不可能となる。したがって、極薄酸化膜(絶縁膜)/半導体界面に存在する界面準位のエネルギー分布を求める方法を確立することは、学術的のみならず工業的応用面からも重要である。

本稿では、我々が開発した半導体のバンドギャップ内の界面準位のエネルギー分布の新しい観測方法“バイアス電圧印加時のXPS測定”⁶⁻¹⁰⁾について解説する。この観測方法は、トンネル電流が流れる極薄酸化膜を持つMOS構造に適用でき、さらに、電氣的測定から界面準位を求める際に必要な種々の仮定を用いる必要がない。その上、半導体のバンドギャップ全領域の界面準位のエネルギー分布を求めることができる。

2. 界面準位観測の原理

図1にバイアス電圧印加時のXPSスペクトルの

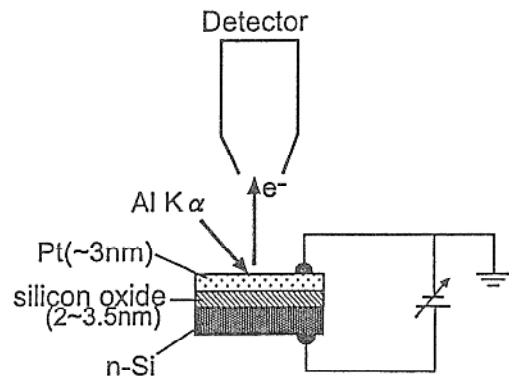


図1 バイアス電圧印加時のXPSスペクトルの測定図

*Hikaru KOBAYASHI
1956年4月1日生
1984年京都大学大学院・理学研究科・化学専攻修了
現在、大阪大学・産業科学研究所・高次制御材料科学研究部門・セラミック機能材料研究分野、教授、理学博士、半導体界面物性
TEL 06-6879-8450
FAX 06-6879-8450
E-Mail h.kobayashi@sanken.osaka-u.ac.jp



測定図を示す。シリコンなどの半導体上に2~3.5 nmの膜厚を持つ酸化膜を形成し、その上に約3nmの白金膜を堆積する。これら2種類のオーバーレイの為に、例えばAl K α 線($h\nu = 1486.6\text{eV}$)の照射により放出するSi 2p光電子であると約3nmの平均自由行程をもち¹¹⁾、1/5~1/10にその強度が減少するが、なおS/N比良く観測可能である。さらに、~3nmの白金膜はほぼ均一膜となり、酸化膜全面を覆う。その結果抵抗が十分に小さくなり、シリコン電極と白金電極の間にバイアス電圧を効果的に印加することができる。したがって、図1の構造を持つ試料では、金属電極と半導体電極との間にバイアス電圧を印加した状態でXPSスペクトルを観測することが可能である。

白金の抵抗のために、外部導線と白金電極とのコンタクト部分と、XPS測定領域の間に電位勾配が生じ、白金とシリコン間に有効に印加される電圧と外部からの印加電圧に違いが生じる。白金電極中のこの電位勾配と同量、Pt 4fピークがシフトする。そのシフト量を ΔE_{Pt} とすれば、実行的な印加電圧 (V_{eff}) は、

$$V_{\text{eff}} = V - \Delta E_{Pt} / e \quad (1)$$

となり、Pt 4fピークのシフト量 (ΔE_{Pt}) を測定することによって、 V_{eff} を正確に決定することができる。つまり、Pt 4fピークを基準として半導体の内殻準位のシフト量を測定すれば、白金膜での電位勾配の影響を内殻準位のシフトから除去することができる。

図2に、n型半導体を持つMOS構造のバンド図を示す。無バイアス状態では、金属のフェルミレベル

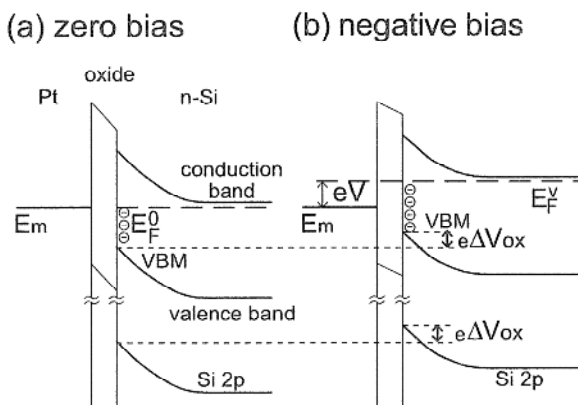


図2 n型半導体を持つMOS構造のバンド図：a)無バイアス状態；b)半導体に負バイアスを印加状態

ルと半導体のフェルミレベルは同じエネルギー位置にあり、これより低いエネルギーを持つ界面準位には電子が占有しており、一方、これより高いエネルギーを持つ界面準位は非占有の状態となっている。ここで、例えば半導体に金属に対して負のバイアス電圧(V)を印加すると、半導体のフェルミレベル(E_F^V)が金属のフェルミレベル($E_{F,m}$)からeV上方にシフトする。この結果、 E_F^V と $E_{F,m} = E_F^0$ の間に存在する界面準位が新たに電子によって占有される。つまり、界面準位に負電荷が蓄積される。この電荷量(ΔQ_{it})は、界面準位密度(D_{it})を E_F^0 と E_F^V の間で積分したものとなる。

$$\Delta Q_{it} = e \int_{E_F^0}^{E_F^V} D_{it}(E) dE \quad (2)$$

厳密には(2)式中にフェルミ関数を導入する必要があるが、これによって D_{it} はkT程度のブロードニングを起こすにすぎず、無視しても差し支えない。この電荷(ΔQ_{it})のために、酸化膜中の電位勾配が変化する。その変化量(ΔV_{ox})は、

$$\Delta V_{ox} = \Delta Q_{it} / C_{ox} = e \int_{E_F^0}^{E_F^V} D_{it}(E) dE / C_{ox} \quad (3)$$

となる。ここで C_{ox} は酸化膜の電気容量である。半導体/酸化膜界面では、半導体の内殻準位と酸化膜のバンドのエネルギー差は常に一定であるため、半導体の内殻準位が酸化膜中の電位勾配の変化量(ΔV_{ox})と全く同じ量シフトする。このシフトをXPSで測定することが可能である。つまり半導体の空乏層幅は、例えば本研究で用いた $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ のドナー密度を持つシリコンでは $0.5 \mu\text{m}$ 程度と電子の平均自由行程~3nmに比較して著しく長いために、バンドエッジ(半導体/酸化膜界面)領域の半導体から放出される光電子のみが半導体の信号として観測され、この領域内で半導体のポテンシャルは一定とみなすことができる。したがって、半導体の内殻準位のシフト量は酸化膜中の電位勾配の変化量に等しくなる。

一方、バイアス電圧印加時の半導体のフェルミレベル(E_F^V)は次式で与えられる。

$$E_F^V = E_F^0 - eV_{\text{eff}} - e\Delta V_{ox} \quad (4)$$

ここで負のバイアス電圧の場合、 eV_{eff} は負の値、 $e\Delta V_{ox}$ は正の値を持つ。(4)式は、半導体の空乏層

に印加される電圧が、バイアス電圧(V_{eff})と酸化膜に印加される電圧(ΔV_{ox})の差になることを示す式である。

観測可能な量は、種々のバイアス電圧 $V(V_{\text{eff}})$ を印加することによって起こる内殻準位のシフト($e\Delta V_{\text{ox}}$)である。この観測から、(3)式と(4)式を用いることによって、界面準位密度(D_{it})をエネルギー(E)の関数として、つまり、界面準位のエネルギー分布を求めることができる。

バイアス電圧の印加によって空乏層電荷が変化し、これによっても酸化膜中の電位勾配が変化する。この変化量は、

$$\Delta V_{\text{ox}} = (2e \epsilon_S V_b N_D)^{1/2} / C_{\text{ox}} \quad (5)$$

となる¹²⁾。ここで ϵ_S は半導体の絶対誘電率、 V_b は半導体中のバンドベンディングの大きさ、 N_D はドナー密度である。本研究で用いたシリコンでは N_D は $\sim 5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ と小さく、空乏層電荷の変化による ΔV_{ox} は数mV以下と、界面準位に電荷が蓄積されることによって起こるシフトよりも十分小さく無視できる。

3. 実験結果と考察

図3に $\langle \sim 3 \text{nm}$ 白金/酸化膜/Si(111) \rangle MOS構造のSi 2p領域のXPSスペクトルを示す。極薄酸化膜

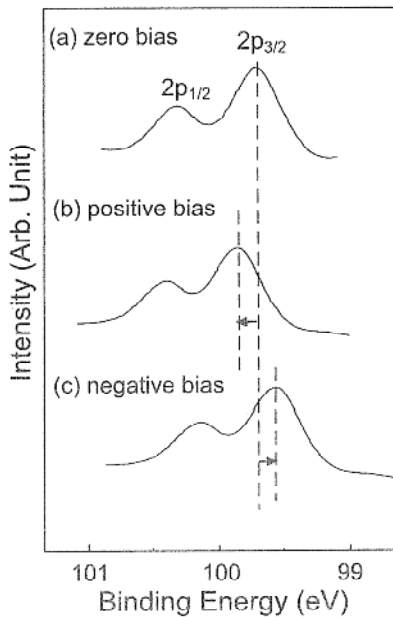


図3 $\langle \sim 3 \text{nm}$ 白金/シリコン酸化膜/Si(111) \rangle MOS構造のSi 2pスペクトル：a) 無バイアス状態；b) シリコンに正バイアスを印加時；c) シリコンに負バイアスを印加時

はシリコンウェーハを115℃の熱濃硝酸に10分間浸すことによって形成した。2本のピークは基板のSi 2p_{3/2}と2p_{1/2}軌道から放出された光電子によるものである。これらのピークの高エネルギー側に酸化膜によるブロードなピークが存在する。酸化膜と基板のピークの面積強度比から、酸化膜厚を2.6nmと見積った。基板ピークは、正のバイアス電圧を印加すれば高エネルギー側に(図3b)、負のバイアス電圧を印加すれば低エネルギー側に(図3c)シフトした。これらのシフトはバイアス電圧の除去によって完全に消失し、スペクトルaが観測された。このシフトの可逆性は、これが化学シフトではなく、界面準位に電荷が蓄積されることによって起こったシフトであることを示している。

図4にバイアス電圧の印加による基板Si 2pピークのシフト量とバイアス電圧の関係を示す。ここで、シフトが完全に止まる電位領域が存在することに注意して欲しい。これは、このエネルギー領域に界面準位が存在しないためである。このプロットを(3)式と(4)式を用いて解析することによって、バンドギャップ内の界面準位のエネルギー分布を得ることができる。

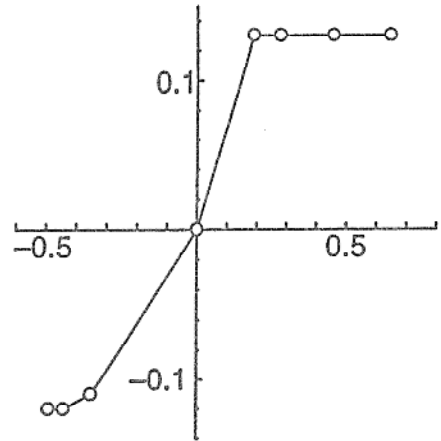


図4 $\langle \sim 3 \text{nm}$ 白金/シリコン酸化膜/Si(111) \rangle MOS構造についての基板Si 2pピークのシフト量とバイアス電圧の関係を示すプロット

図5に基板Si 2pピークのシフト量とバイアス電圧の関係から求めた界面準位のエネルギー分布を示す。シリコンをHFでエッチングすることによって形成した原子レベルでラフな表面についても、NH₄Fでエッチングすることにより形成した原子レベルで平坦な表面についても¹³⁾ 界面準位のエネルギーはほとんど同じで、酸化膜の形成方法に大きく依存し

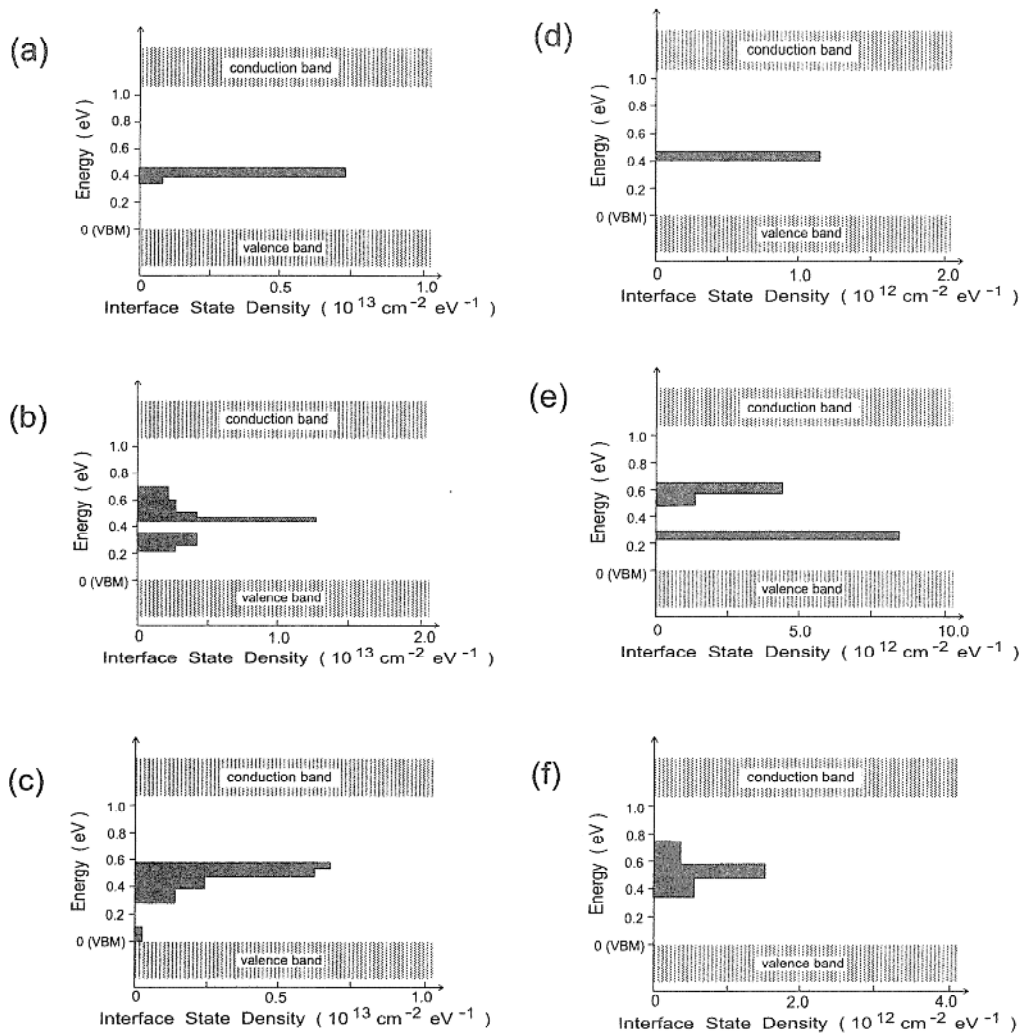


図5 <~3nm 白金/シリコン酸化膜/Si(111)> MOS構造の界面準位スペクトル：a) 塩酸酸化膜とラフなシリコンの界面；b) 硝酸酸化膜とラフなシリコンに界面；c) 硫酸酸化膜とラフなシリコン界面；d) 塩酸酸化膜と平坦なシリコン界面；e) 硝酸酸化膜と平坦なシリコン界面；f) 硫酸酸化膜と平坦なシリコン界面

た、塩酸酸化膜(シリコンウェーハを80℃のHCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5に10分浸すことにより形成)ではバンドギャップの中央(ミッドギャップ)近傍に1本のシャープなピークが(図5a, d)、硝酸酸化膜では中央より上方と下方に合計2本のシャープなピークが(図5b, e)、また、硫酸酸化膜(シリコンウェーハを100℃のH₂SO₄:H₂O₂=2:1に10分浸すことにより形成)では、中央近傍にブロードなピーク(図5c, f)が観測されている。つまり、全ての界面準位スペクトルは連続的な分布ではなくピーク状の分布をもっており、界面のシリコンダングリングボンドなどの欠陥準位が界面準位の原因であることが分かる。

密度汎関数法を用いた計算の結果、他の原子と相

相互作用しない孤立したシリコンダングリングボンドはバンドギャップの中央(ミッドギャップ)近傍にエネルギー準位をもつが、シリコンダングリングボンドが不対電子を持つシリコン原子と弱く相互作用する場合ミッドギャップの下方に、孤立電子対をもつシリコン原子や酸素原子と弱く相互作用する場合ミッドギャップの上方にエネルギー準位を持つことが分かっている¹⁴⁾。したがって、塩酸酸化膜で観測されているミッドギャップ近傍の界面準位ピーク(図5a, d)は孤立したシリコンダングリングボンドによるもの、硝酸酸化膜で観測されているミッドギャップの上方と下方のピーク(図5b, e)はシリコンダングリングボンドが酸化膜中の酸素原子やシリコン原子と弱く相互作用しているものと帰属できる。硫酸

酸化膜で観測されている幅の広いピークは(図5c, f), これら3種類の界面準位ピークが重なったものである.

一方, 界面準位密度は界面の平坦性に大きく依存して, 原子レベルで平坦な界面をもつシリコンMOS構造の界面準位密度(図5d~f)は原子レベルでラフな界面をもつMOS構造のもの(図5a~c)と比較して著しく小さくなっている.

表1 ラフな界面と平坦な界面をもつ白金/シリコン酸化膜/Si(111) MOS構造の全界面準位密度

	塩酸酸化膜	硝酸酸化膜	硫酸酸化膜
N_{it} (ラフな界面) ($\times 10^{12} \text{cm}^{-2}$)	0.48	1.8	1.3
N_{it} (平坦な界面) ($\times 10^{12} \text{cm}^{-2}$)	0.06	0.75	0.27

表1に種々の酸化膜について観測された全界面準位密度を示す. 原子レベルで平坦な界面をもつMOS構造の界面準位密度は常にラフな界面をもつMOS構造のものより低くなっている. 特に塩酸酸化膜では平坦界面を形成することによって界面準位密度は約1/8に減少する. 最初のシリコン表面が同じラフネスを有する場合, 塩酸酸化膜の界面準位密度が最も低く, 硝酸酸化膜が最も高くなっている.

原子レベルで平坦な界面, ラフな界面の両者について, 界面準位密度 N_{it} は以下の順である.

$$N_{it}(\text{硝酸酸化膜}) > N_{it}(\text{硫酸酸化膜}) > N_{it}(\text{塩酸酸化膜}) \quad (5)$$

これは, AFMから求めた界面のラフネス値Rmsと同じ順である(表2参照).

$$Rms(\text{硝酸酸化膜}) > Rms(\text{硫酸酸化膜}) > Rms(\text{塩酸酸化膜}) \quad (6)$$

以上の結果から, 界面準位密度は界面のラフネスに大きく依存することが分かる.

原子レベルで平坦なSi(111)表面では, バイレーヤーステップが常に観測され, ステップ原子の密度は $5.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, すなわち 6.7×10^{-3} モノレーヤーステップと見積もられた. ステップは表面方向が(111)方位からずれることから生じるため, ステップ密度は酸化膜の種類に依存しない. したがって, 平坦面についてのラフネス値Rmsの違いは, バイレーヤーステップ密度の違いから生じるものではない.

平坦な界面について, Rms値が増加するとともにシンクロトンUPSから求めた Si^{2+} の量も増加する. 界面に存在する Si^{2+} の原因として以下の可能性を挙げる事ができる. i)スタッキングフォールト型欠陥, ii)空乏型欠陥, iii)モノレーヤーステップ型欠陥.

このような欠陥は微小なラウネスの原因となり, 完全な SiO_2 ネットワークの形成を妨げる結果, シリコンダングリングボンド界面準位が生成する. したがって, 界面準位密度は界面のラフネスに大きく依存する.

図6にSi(111)基板上に形成された化学酸化膜のFT-IR-ATRスペクトルを示す. Si-O反対称伸縮振動のTOフォノンはいずれの酸化膜でも 1050cm^{-1} に観測されているが, LOフォノンは塩酸酸化膜では 1197cm^{-1} , 硝酸酸化膜と硫酸酸化膜では 1226cm^{-1} と酸化膜の種類に依存している.

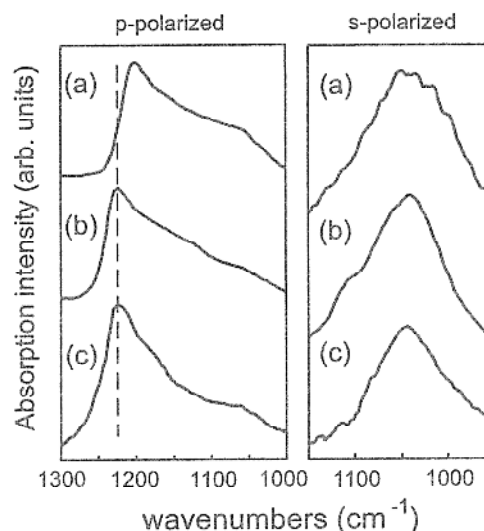


図6 Si(111)上の化学酸化膜のFT-IR-ATRスペクトル: a) 塩酸酸化膜; b) 硝酸酸化膜; c) 硫酸酸化膜

Si-O反対称伸縮振動のLOフォノンとTOフォノンの角振動数 ω_{LO} と ω_{TO} は以下の式で関連付けられる^{15,16}.

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = 2\gamma/2m \quad (7)$$

ここで m は酸素原子の質量で, γ は以下の式で与えられる.

$$\gamma = Z^2 \rho / \epsilon \epsilon_0 (2m + M) \quad (8)$$

ここで ρ は酸化膜の原子密度, Z はSi-O振動のダ

イナミカルな電荷, ε と ε_0 は酸化膜の比誘電率と真空誘電率, M はシリコン原子の質量である. ここで ε と ρ の間には

$$\varepsilon = 1 + C_1 \rho$$

の関係 (C_1 は定数) があるため

$$\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2 = \frac{2Z^2}{m(2m+M)} \cdot \frac{l}{\varepsilon_0(1+C_1\rho)} = \frac{C_2\rho}{1+C_1\rho} \quad (9)$$

の関係式が得られる.

(9)式は, 酸化膜の原子密度が増加すれば, LOフォノンとTOフォノンのエネルギー差が増加することを示す. 厚い熱酸化膜の物性値から, C_1 と C_2 はそれぞれ $1.3 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ と $7.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ と見積もられた. この値を用いて, 塩酸酸化膜の原子密度を $2.01 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と, 硝酸酸化膜と硫酸酸化膜の原子密度を $2.21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と見積もった.

シリコンダングリングボンドと酸化膜中の原子との距離は, 酸化膜の原子密度に依存すると考えられる. 塩酸酸化膜のように原子密度が低い場合, シリコンダングリングボンドは広いスペースを持つ. この場合, シリコンダングリングボンドと酸化膜中の原子との距離が大きくなり, 孤立したシリコンダングリングボンド界面準位となる.

一方, 硝酸酸化膜の様に, 酸化膜の原子密度が高い場合, シリコンダングリングボンドの持つスペースが狭くなり, 近くに酸化膜中の原子が存在して弱く相互作用する. この相互作用のため, シリコンダングリングボンド界面準位のエネルギーはミッドギャップの上下にシフトする.

FT-IRから求めた硝酸酸化膜と硫酸酸化膜の原子密度は同じであるが, 界面準位のエネルギー分布は異なっている. UPSスペクトルの入射光エネルギー依存性から, 硝酸酸化膜は界面に多くのSi-H結合を含むことがわかっている. 孤立したシリコンダングリングボンド界面準位は広いスペースを持つため, Si-H結合を形成しやすく, そのためミッドギャップ近傍には界面準位が存在しない. 一方, 硫酸酸化膜の界面にはあまりSi-H結合が存在せず, 孤立したシリコンダングリングボンド界面準位が存在する. 硫酸酸化膜の原子密度は高いため, 酸化膜中の原子と相互作用しているダングリングボンド界面準位も存在し, これが孤立したダングリングボ

ンド界面準位のピークと重なるため, 幅の広い一本のピークとなる.

4. 今後の展望

バイアス電圧印加時のXPS測定から, 半導体/絶縁体界面に存在する界面準位のエネルギー分布を求めることができる. この方法は以下の様なメリットがある.

- 1) 電気的測定から界面準位を求めることが不可能な5nm以下の極薄絶縁膜に適用できる.
- 2) 電気的測定から界面準位を求める際に用いる種々の仮定を必要とせず, 直接的に界面準位のエネルギー分布を得ることができる.
- 3) 界面フェルミレベルをバイアス電圧によってシフトさせることができる限り, バンドギャップ全領域の界面準位を求めることができる.
- 4) 1/10, 100モノレイヤー以下の界面準位を求めることができる.

この方法を用いて半導体界面の電子状態を高感度で観測し, さらに界面電子状態を高度に制御することによってLSIのMOSデバイスや太陽電池などの半導体デバイスの性能を高めることが期待される.

参考文献

- 1) C. N. Berglund : IEEE Electron Devices ED-13, 701 (1966).
- 2) L. M. Terman : Solid-State Electron. 5, 285 (1962).
- 3) E. H. Nicollian and A. Goetzberger : Bell Syst. Tech. J. 46, 1055 (1967).
- 4) M. J. Uren, K. M. Brunson and A. M. Hodge : Appl. Phys. Lett. 60, 624 (1992).
- 5) E. H. Nicollian and J. R. Brews : *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*, (Wiley, New York, 1982).
- 6) H. Kobayashi, K. Namba, T. Mori, and Y. Nakato, Phys. Rev. B 52, 5781 (1995).
- 7) Y. Yamashita, K. Namba, Y. Nakato, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, J. Appl. Phys. 79, 7051 (1996).
- 8) H. Kobayashi, Y. Yamashita, Y. Nakato, Y. Komeda, and Y. Nishioka, Appl. Phys. Lett. 69, 2276 (1996).
- 9) H. Kobayashi, K. Namba, Y. Yamashita,

- Y. Nakato, Y. Komeda, and Y. Nishioka, J. Appl. Phys. **80**, 1578 (1996).
- 10) H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda, and Y. Todokoro, J. Appl. Phys. **83**, 2098 (1998).
- 11) D. R. Penn : J. Electron. Spectrosc. **9**, 29 (1976).
- 12) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (wiley, New York, 1981).
- 13) G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Charbal, and A. J. Becker, Appl. Phys. Lett. **58**, 1656 (1991).
- 14) T. Kubota, A. Asano, Y. Nishioka, and H. Kobayashi, J. Chem. Phys in press.
- 15) A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hübner, Phys. Stat. Solidi B **117**, 689 (1983).
- 16) R. A. B. Devine, Appl. Phys. Lett. **68**, 3108 (1996).

