

2012B1287

BL46XU

Si-MOS のバイアス印加硬 X 線光電子分光による評価 Analysis of Si-MOS by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy under Bias

片岡 恵太, 渡辺 行彦, 木本 康司, 北住 幸介
Keita Kataoka, Yukihiro Watanabe, Yasuji Kimoto, Kosuke Kitazumi

(株)豊田中央研究所
TOYOTA Central Research and Development Laboratories, Inc.

半導体デバイスにおいてバイアスを印加した際のバンドエネルギーの変化は、デバイス動作を解析する上で重要な情報となる。我々は、半導体 MOS (metal-oxide-semiconductor) 界面におけるバイアス印加によって生じるバンドエネルギー変化の直接的な観察を目的に、バイアス印加状態で硬 X 線光電子分光による評価を試みた。標準的な Si-MOS 試料について測定を実施し、ほぼ印加バイアスに対応した Si 1s コアレベルのシフトが確認できた。

キーワード： 半導体、硬 X 線光電子分光、バイアス印加

背景と研究目的：

光電子分光法を用いて、半導体デバイスの動作状態におけるバンドエネルギーを評価することは、デバイス特性の向上のために重要な情報を与える。バンドエネルギーの変化は、光電子のエネルギーシフトから直接的に評価することが可能である。例えば MOS (metal-oxide-semiconductor) 界面において、バイアス印加によって生じるバンドエネルギーの変化から、ゲート酸化膜や半導体へかかるバイアスの状態、バンド曲がりやその変化などに関する情報が得られる。また、MOS 界面においてバイアス印加に対する半導体コアレベルのシフト量から界面準位密度を評価する手法も報告されている^[1]。

しかしながら、通常用いられる Al K α 線や Mg K α 線を励起光として使用する X 線光電子分光法 (XPS) では、光電子の脱出深さが浅いため MOS 試料においてゲート酸化膜やゲート電極の膜厚を数 nm 程度と極端に薄くして測定する必要がある。このような試料では、実際にデバイスの状態と異なることが懸念される。

我々は、通常の XPS と比べて十分な光電子の脱出深さが得られる硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用いて、実デバイスに近い MOS 試料を作製し、バイアス印加に対するバンドエネルギー評価を試みた。

実験：

図 1 に Si-MOS 試料の層構造を示す。1~10 Ωcm の抵抗率を有する n-type (P-doped) CZ-Si(111) 基板と、1~5 Ωcm の抵抗率を有する n-type (P-doped) CZ-Si(001) 基板について、900 $^{\circ}\text{C}$ におけるパイロジェニック熱酸化により、SiO₂ を形成した。SiO₂ の膜厚は、X 線反射率により評価を行い、Si(111) では約 12.5 nm、Si(001) では約 9.0 nm であった。裏面の SiO₂ は除去した後、イオン注入後 Al を蒸着することでオーミック電極を形成した。表面の SiO₂ 上にはゲート電極として Al を約 8.5 nm 蒸着した。

HAXPES 測定は SPRING-8 BL46XU にて実施した。励起 X 線のエネルギーは 8 keV とし、VG-SCIENTA 社製 R4000 エネルギー分析器を用いて光電子スペクトルを取得した。励起 X 線の入射角は試料面から 10 $^{\circ}$ とし、光電子放出角は 80 $^{\circ}$ (光電子取り込み角は約 $\pm 7^{\circ}$) とした。HAXPES 測定時の励起 X 線の試料表面上における照射面積は、およそ $2 \times 0.02 \text{ mm}^2$ (0.04 mm^2) であった。試料表面の Al 電極は GND に接続し、裏面の Al 電極にバイアスを印加し、Si 1s 光電子スペクトルを取得した。Si 1s 光電子の運動エネルギーは、約 6100 eV 程度となり、TPP-2M^[2] から計算した Al 電極中、SiO₂ 中における非弾性平均自由行程 (IMFP) はそれぞれ 10.3 nm、10.5 nm となる。また、表面の Al 電極の Al 1s スペクトルも取得し、得られた Al 1s ピークの束縛エネルギー (1559.80 eV) を基準に Si 1s スペクトルのエネルギー補正を行った。

作製した MOS 試料について、+1.6 V から -0.6 V までバイアスを掃引し I-V 評価を実施した。リーク電流は、Si(111)、Si(001)ともに試料へ負バイアスを印加した際に大きくなり、Si(111)では最大 0.3 mA、Si(001)では最大 0.15 mA 程度のリーク電流が検出された。SiO₂ 膜上の表面 Al 電極の全面積は、16 mm² 程度と比較的広いため、リークの原因は酸化膜のピンホールの可能性が高いと考えられる。しかしながら、リーク電流が流れても酸化膜に電圧が印加されるような状態であれば、測定には影響を与えないと考えられる。

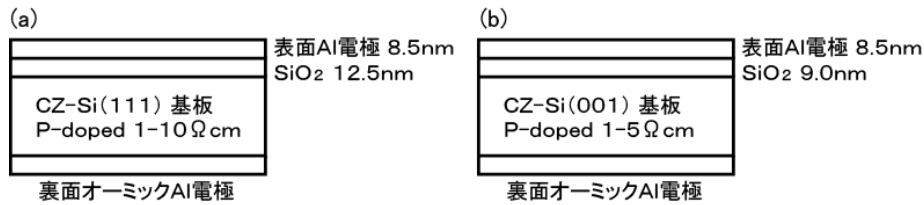


図 1. Si-MOS 試料の層構造 (a) Si(111)基板上 MOS、(b) Si(001)基板上 MOS。

結果および考察：

図 2 に、Si(111)-MOS と Si(001)-MOS において、各印加バイアスで取得された Si 1s スペクトルを示す。Si(111)-MOS では+1.6 V から -0.6 V まで、Si(001)-MOS では+1.6 V から -1.0 V まで 0.2 V ステップでバイアスを印加し、光電子スペクトルの測定を行った。高束縛エネルギー側のピークは、SiO₂ ゲート酸化膜に由来するピークであり、低束縛エネルギー側のピークは半導体 Si に由来するピークである。取得された光電子スペクトルは、バックグラウンドを除去後、半導体 Si のピークトップで規格化を行い、表面 Al 電極の Al 1s 光電子ピークを基準にエネルギー補正を行った。

Si 1s 光電子ピークのバイアス掃引方向に対するヒステリシスを確認するため、+1.6 V から -0.6 V まで電圧を掃引して光電子スペクトルを取得した後、-0.6 V から +方向に掃引して再度光電子スペクトルを取得した。結果として、光電子ピークのシフトは無く、バイアス掃引方向に対するヒステリシスは無視できることを確認した。

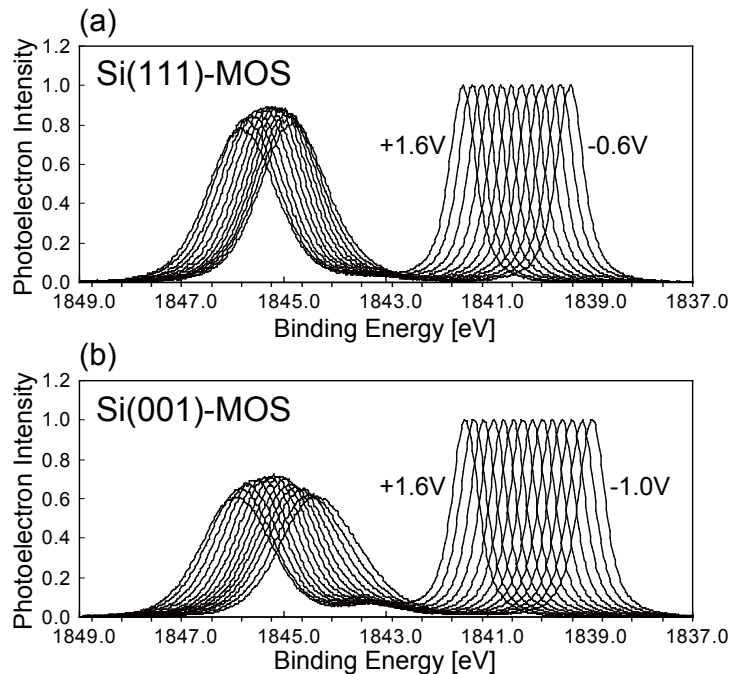


図 2. Si-MOS において各印加バイアスで測定した Si 1s スペクトル。
(a) Si(111)基板上 MOS、(b) Si(001)基板上 MOS

図 3 に印加電圧に対する Si 1s 光電子スペクトルにおける半導体 Si 成分と SiO₂ 成分のピークシフトを示す。各光電子スペクトルに対して擬 Voigt 関数を用いてピークフィットを行い、バイアス

印加なしを基準としたピークエネルギーのずれを評価した。半導体 Si に由来する Si 1s ピークは、ほぼ印加バイアス分だけピークがシフトしていることがわかる。Si 基板のドーパント濃度が十分に低く、半導体中のバンド曲がりの幅が HAXPES の検出深さより十分に大きいため、ここで観察している Si 1s ピークは界面のバンドエネルギーを反映している。この界面のバンドエネルギーのシフトは酸化膜に分配された電圧に対応するため、半導体側への電圧の分配がほとんどない、つまり界面のフェルミレベルの位置が動いていないことを意味する。この原因としては、界面準位密度が非常に高く、界面のフェルミレベルが動かない、または高輝度な励起 X 線照射の影響により界面に高密度の電子が蓄積していることが考えられる。この結果から、試料へ正しくバイアスが印加されていることは確認できたが、何らかの影響で半導体側への電圧印加が阻害されていることがわかった。

また、SiO₂ 成分のピークシフトは半導体 Si 成分のピークシフトより小さいことがわかる。これは SiO₂ に印加されたバイアスによって SiO₂ 中のバンドに傾きが生じるためである。SiO₂ 成分のピーク形状から SiO₂ 膜中のバンド形状、つまり深さ方向の電界の分布を評価することが可能である。精度良くバンド形状を評価するためには、光電子取り出し角を変化させて、光電子スペクトルを取得する必要があるが^[3]、今回取得した光電子取り出し角 80° のみのスペクトルにおいても、酸化膜中の電界に関する情報を得ることが可能である。例えば、酸化膜中の電界が最も小さくなりバンド形状がフラットになるバイアス、つまりフラットバンド電圧では SiO₂ 成分のピーク形状が最も鋭くなるはずである。Si 1s 光電子スペクトルにおける SiO₂ 成分の半値幅の変化からフラットバンド電圧を見積もったところ、Si(111)-MOS では +0.50 V、Si(001)-MOS では +0.56 V であった。

バイアス印加 HAXPES による Si-MOS の評価を試み、バイアスが正しく印加されていることが確認できた。また、Si 1s 光電子スペクトルにおける半導体 Si と SiO₂ 成分のエネルギー変化から様々な情報を得ることが可能であることがわかった。より多くの情報を得るためには、スペクトル変化に対する解釈の妥当性について引き続き検討を行う必要がある。

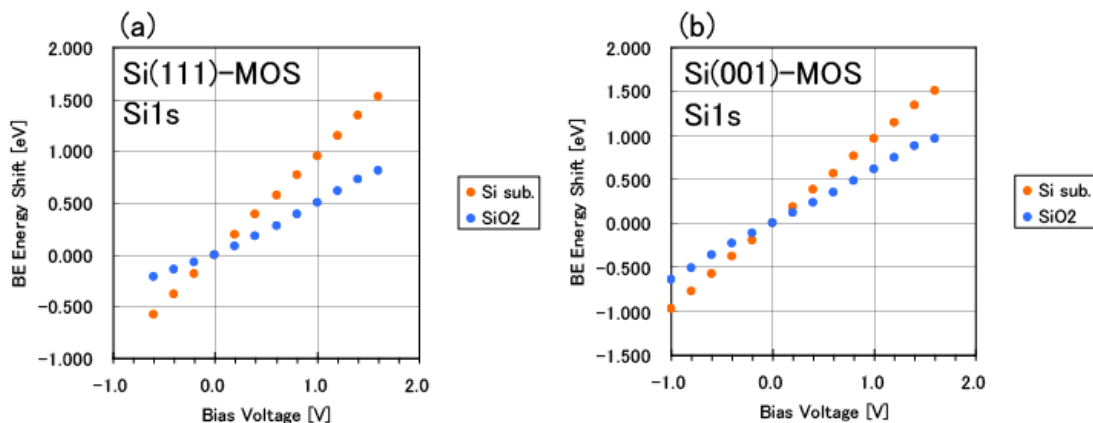


図 3. バイアス 0 V を基準とした Si 1s 光電子スペクトルにおける半導体 Si 成分と SiO₂ 成分のピークシフト。
(a) Si(111)基板上 MOS、(b) Si(001)基板上 MOS

参考文献：

- [1] H. Kobayashi, K. Namba, Y. Yamashita, Y. Nakato and Y. Nishioka, *Surf. Sci.*, **455**, 357-358 (1996).
- [2] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surf. and Interface Anal.*, **21**, 165-176 (1993).
- [3] T. Narita, D. Kikuta, N. Takahashi, K. Kataoka, Y. Kimoto, T. Uesugi, T. Kachi and M. Sugimoto, *Phys. Stat. Solidi A*, **208**, 1541 (2011).

© JASRI

(Received: February 18, 2013; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)