

(JASRI 理事長ファンド採択研究課題)

硬 X 線光電子分光法によるバンドギャップ光励起下の 電子状態評価技術の開発

公益財団法人高輝度光科学研究センター

放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室

安野 聡

Abstract

半導体デバイスにおいて、バンドベンディングやバンドオフセットなどの電子状態を精密に評価して正確なバンド構造を把握することは電気特性の要因解析や特性改善の指標を得る上で重要である。本研究では多層膜構造など実際のデバイスに近い構造におけるバンド構造の定量的評価を可能とすることを目的として、BL46XU の硬 X 線光電子分光 (HAXPES, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) 装置をベースにバンドギャップ光励起による表面光起電力 (SPV, Surface photo-voltage) を応用した電子状態評価技術を開発した。本評価技術は半導体デバイスの他、材料の光化学的な反応や光による劣化の評価、太陽電池や光触媒における光照射下の電子状態評価など、様々な材料に応用することもできる。本稿では、本評価技術を用いた半導体デバイスのバンド構造評価や波長依存性を応用したバンドギャップ評価、酸化物半導体や太陽電池材料におけるバンドギャップ光照射下の電子状態、光劣化評価への応用事例を紹介する。

1. はじめに

硬 X 線光電子分光 (HAXPES) は、6~14 keV の硬 X 線を励起光として用いることから、一般に普及している軟 X 線 (~1.5 keV) 光電子分光 (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) に比べて、検出される光電子の運動エネルギーが数倍大きく、検出深さが大きくなる¹⁾。このため試料深部の電子状態や結合状態を非破壊で調べることが可能であり、これまでに半導体デバイスや太陽電池などのバンド構造、電子状態の評価に利用されている^{2,3)}。一方で、HAXPES によるバンド構造の評価は有用であるものの、多くの半導体表面や界面では蓄積層もしくは空乏層などのバンドベンディングが生じていることが一般的であり、その幅は半導体のキャリア密度やデバイス構造に依存して変化する (数 nm~数十 μm)。HAXPES における検出深さは数十 nm 程度であり、バンドベンディングの幅がそれよりも大きい場合は、基準となる半導体中のポテンシャル位置 (バンドがフラットな位置) が不明なため、バンドベンディング量を求めるためには、半導体層自体が持つキャリア密度などから計算によっ

て求めたフェルミ準位を仮定する必要がある。HAXPES は分析深さが大きく多層膜構造など実デバイスに近い構造での分析が可能であるものの、重要な半導体層中のバンド構造に仮定を伴ってしまうことは、正確な評価が行えているとは言い難い状況であった。近年、パワーデバイス用半導体として研究開発が盛んな SiC や GaN ではリーク電流への影響の大きいバンド構造を正確に評価することが求められており、実際にユーザーからもこのような評価技術への要望があった。このため、半導体デバイスにおいて正確なバンド構造を導き出すことを目的として、HAXPES と表面光起電力 (SPV) を組み合わせた電子状態評価技術の開発に取り組んできた。これは、対象の半導体のバンドギャップ (E_g) に相当する光を照射することによって生じるフラットバンド状態 (表面光起電力) を基準にしてバンド構造を評価するものである⁴⁻⁸⁾。

これにより通常は検出することが難しい深部のフラットバンド状態を表面・界面近傍で再現することができ、正確なバンド構造の評価に繋げることができる (図 1)。さらに検出深さの大きな HAXPES と組み

合わせることで、XPS では実現できなかった実際のデバイス構造や多層膜試料での評価が可能となる。その他、本技術はバンドギャップ励起に付随したデバイス・材料の電子状態を直接理解できることに繋がるため、バンドギャップ励起により特性を発現する材料、例えば、太陽電池や光触媒の励起時の電位分布やフォ

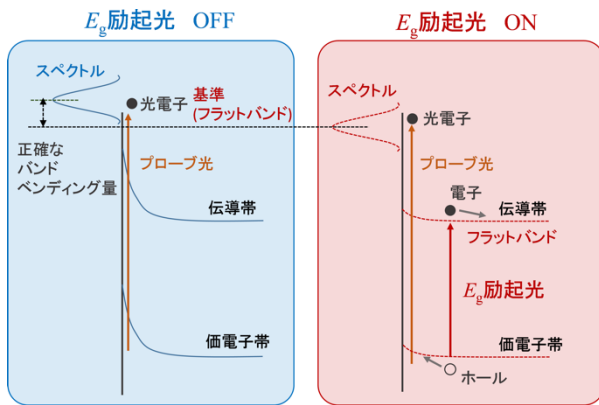


図1 表面光起電力 (SPV) 発生概念図

トクロミック材料の励起時における化学結合状態、近年研究開発の盛んな有機-無機ハイブリッド材料（ペロブスカイト太陽電池）への応用など、適用範囲が広範に亘ることも期待される。本稿では、本評価技術を用いた半導体デバイスのバンド構造評価の他、波長依存性を応用したバンドギャップ評価、酸化物半導体やペロブスカイト太陽電池材料における光照射下での電子状態、光劣化評価の応用事例について紹介する。

2. HAXPESによるバンドギャップ光励起下の電子状態評価技術

BL46XU 第二実験ハッチでは、HAXPES 装置を運用しており^{9,10}、高輝度光科学研究センター 理事長ファンド及び JSPS 科研費の助成を受け、バンドギャップ光励起用のキセノン光源（朝日分光社製 MAX-303 300W Xenon lamp）及び HAXPES 装置の測定槽へバンドギャップ光を照射するためのライトガイドと集光レンズを2019年に導入した。今回は様々な半導体材料への適用を考え、広い波長域（250~1200 nm 程度）を持つキセノン光源を選択した。また、2020年には、波長選択の自由度の向上とバンドギャップ光の励起波長依存性評価を行うための回折格子型の分光器を導入した。図2には本装置外観と測定槽内部の写真を示している。ライトガイド及び測定槽内へ導入した集光レンズによって試料の HAXPES 測定位置でΦ 4.5 mm となるように集光している。

3. 実験方法

本装置を用いた実験は、Scienta Omicron 社製 R4000L1-10kV アナライザーを有する硬 X 線光電子分光装置で実施した。励起 X 線エネルギーは 7.94 keV、測定位置におけるビームサイズは半値幅で、水平方向で 250 μm 程度、鉛直方向で 20 μm 程度である。入射角度は試料表面から 10°、出射角 15~80°にてパステルエネルギー 200 eV で測定を行い、各試料における HAXPES スペクトルを取得した。バンドギャップ光には先に述べたキセノン光源から発生させた光を用い、バンドパスフィルターや回折格子による分光もしくはフィルター無し（300~600 nm）の条件で照射を行った。

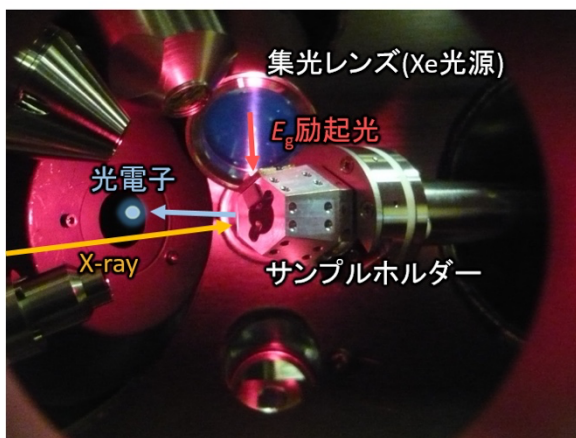
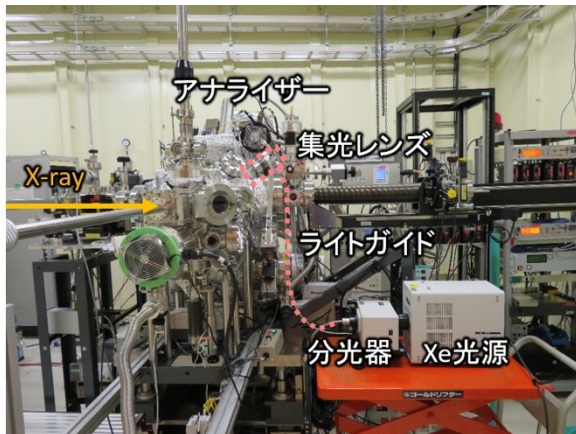


図2 SPring-8 BL46XU 第二実験ハッチに設置したバンドギャップ光励起HAXPES装置の外観及び測定槽内部の写真。

4. 実験結果

4.1、4.2、4.3 では励起光照射によるバンド構造評価の検討結果、4.4、4.5 では光照射による試料劣化の検討について報告する。

4.1 p 型 GaN の表面バンドベンディング評価

はじめに、モデルケースとして p 型 GaN におけるバンドギャップ光照射下の評価事例を紹介する。GaN は高耐圧、高周波、高温動作などの優れた特性のデバイスが実現可能なことから Si に代わる次世代半導体材料の一つとして注目されている材料である。一方で、p 型化については、低い活性化率を要因とした p 型 GaN 層の抵抗率やコンタクト抵抗が高いといった課題があり^[11,12]、同材料のバンド構造を正確に評価することは重要である。本評価には Si 基板上に p 型 GaN(200 nm)/AlGaN/undoped GaN/buffer layer を MOCVD により成膜したものをを用いた^[13,14]。p 型 GaN(Mg doped)層のキャリア密度は $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。バンドパスフィルターによって分光した 350 nm の UV 光をバンドギャップ励起光として照射した。

UV 光の照射有無における Ga 2p_{3/2} スペクトルの測定

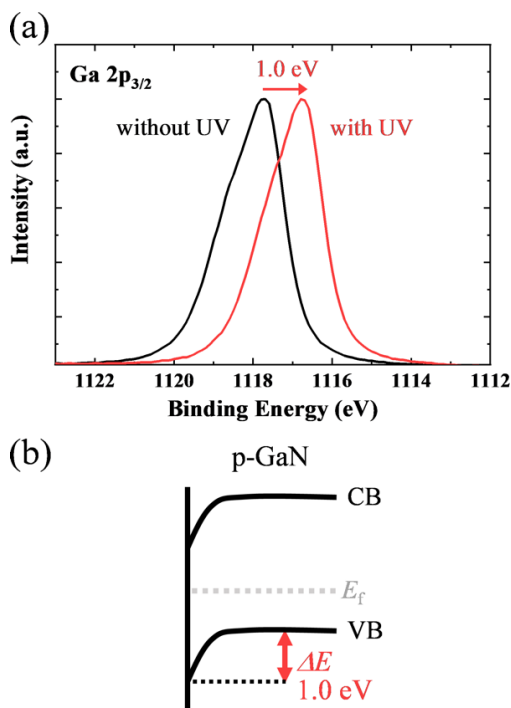


図3 (a) UV 光照射有無における p 型 GaN の Ga 2p_{3/2} スペクトル。(b) p 型 GaN のバンド構造の模式図。図中の VB は価電子帯 (Valence Band)、CB は伝導帯 (Conduction Band)、*E_f* はフェルミ準位を表している。

結果を図 3(a)に示す。UV 光照射によって低結合エネルギー側へピークがシフトすることが確認できる。光電子分光におけるピークシフトは化学結合状態の変化やチャージアップの影響が一般的であるが、SPV 評価のためには、上記のような要因を注意深く切り分けなければならない。今回の実験では、他の元素のスペクトル (N 1s) や価電子帯端も同様にシフトしていること、またチャージアップが発生しない X 線強度域 (アッテネータ (厚さの異なる Al 箔) により X 線強度を変化させてピークシフト (チャージアップ) の有無を確認) で測定していることから、観測されたピークシフトは UV 光照射によってバンドベンディングが緩和した結果を表していると考えられる。また、別途測定した脱出角度依存評価で得られたバンドベンディングの傾向と矛盾の無いことも確認できている。以上の結果より、今回測定した p 型 GaN の表面は、図 3(b)に示すように下向き (高結合エネルギー側) のバンドベンディングが生じた空乏層が形成された状態であることがわかった。

4.2 SiO₂/Si 基板構造のバンド構造評価

次に多層構造 (酸化物/半導体基板) のバンド構造を評価した事例を紹介する。試料は熱酸化により膜厚 10 nm の SiO₂を形成した SiO₂(10 nm)/p 型 Si 基を評価対象とした。図 4(a)には、バンドギャップ光照射 (バンドパスフィルター無し) 前後における Si 1s スペクトルの結果を示す。光照射により低結合エネルギー側へのピークシフトが観測され、SiO₂/Si 基板界面で 0.2 eV 程度下向き (高結合エネルギー側) にバンドベンディングが生じていることがわかった。さらに SiO₂と p 型 Si 基板における Si 1s、価電子帯スペクトルの測定結果を併せてまとめたものを図 4(b)に示す。これより SiO₂/p 型 Si 基板の価電子帯オフセット (ΔE_v) を以下の式(1)から見積もったところ^[15]、 ΔE_v は 4.9 eV と見積もられた。また、文献値を参照した各層のバンドギャップ^[16,17]を勘案して得られた SiO₂/p 型 Si のバンド構造全体 (伝導体オフセット (ΔE_c) を含む) の結果を図 4(c)に示す。分析深さの大きな HAXPES と SPV を組み合わせることで、本試料のような多層構造のバンド構造が評価できることがわかる。

$$\Delta E_v = (E_{Si1s} - E_v)_{p-Si} - (E_{Si1s} - E_v)_{SiO_2} - (E_{Si1s(p-Si)} - E_{Si1s(Oxide)})_{SiO_2/p-Si} \quad \dots (1)$$

4.3 励起波長依存性によるバンドギャップ評価

これまでの事例で見られたように、半導体を持つバンドギャップエネルギー以上の光を照射することで、半導体内部のポテンシャルに変化が生じた結果が光電子スペクトルのピークシフトによって直接反映される。これを利用することで、材料のバンドギャップ

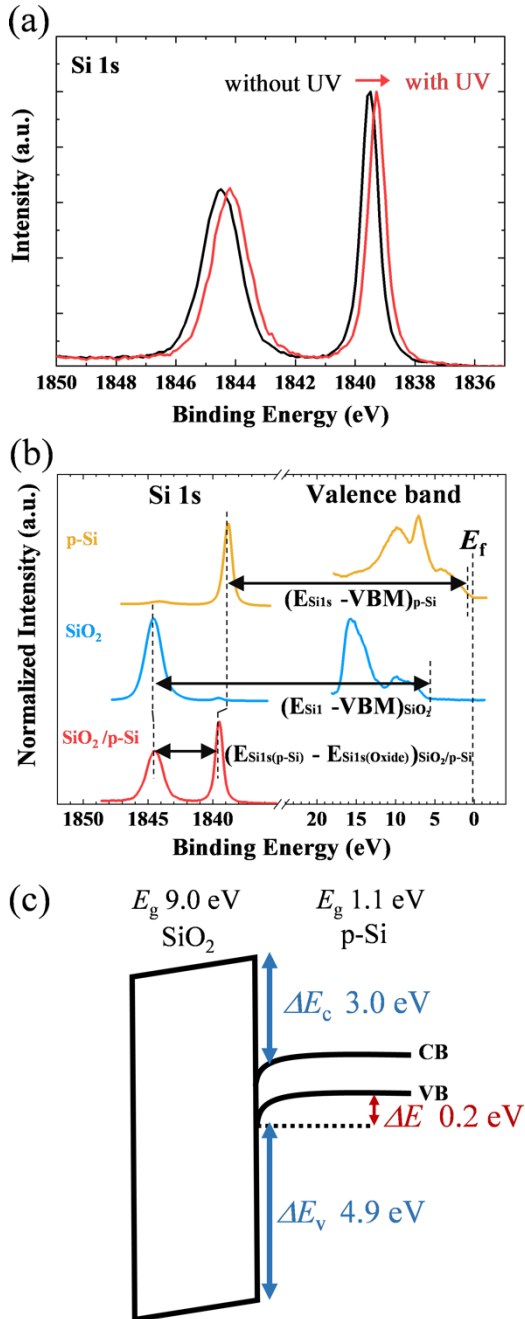


図4 (a) UV 光照射有無における SiO₂(10 nm)/p 型 Si 基板の Si 1s スペクトル。(b) SiO₂/p 型 Si 基板、p 型 Si 基板、SiO₂ の Si 1s スペクトル及び価電子帯スペクトル。図中の VBM は価電子帯端 (Valence Band Maximum) を表している。(c) SiO₂/p 型 Si 基板のバンド構造の模式図。

評価への応用が期待できる。ここでは測定対象に 4H-SiC 基板 (p 型、キャリア密度: $6.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) を使用し、キセノン光源からの UV 光を回折格子型の分光器により波長域 330~430 nm 間を 5 nm 毎に分光させた波長依存性の評価結果を紹介する。

図 5(a)に各波長照射下における Si 1s スペクトルの結果を示す。励起波長に依存してピーク位置がシフトする傾向が認められる。各励起波長の結果に対して UV 光照射をしていない Si 1s を基準としたピーク位置の差分をプロットしたものを図 5(b)に示す。これより 390~380 nm (3.18~3.26 eV) 付近よりピークシフトが観測されることから、本試料のバンドギャップ値は文献値の 4H-SiC のバンドギャップ (3.26 eV)^[18]に近い 3.18~3.26 eV 程度と見積もられた。現状では光電子エネルギー変化の励起波長依存性からバンドギャップ値を正確に求めるための解析方法の確立など今後課題はあるが、本技術を用いたバンドギャップ評価の可能性を示すことができたと考えている。今回は一般的な半導体基板による評価を実施したが、薄膜構造や局所的な領域、さらに X 線を集光すれば微小領域でのバンドギャップ評価へ応用できることも期待される。

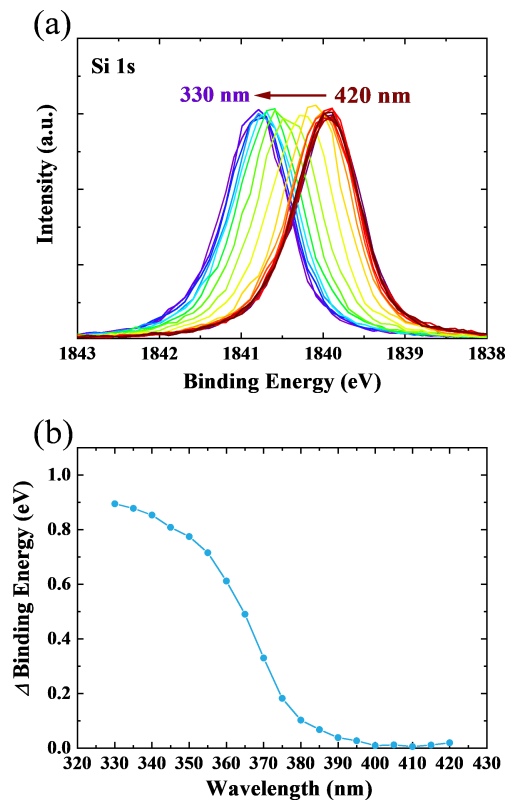


図5 4H-SiC 基板の UV 光波長依存性評価結果。(a) Si 1s スペクトル。(b) Si 1s ピークシフトの差分結果。

4.4 アモルファス酸化物半導体における光照射劣化の検討

InGaZnO₄をはじめとするアモルファス酸化物半導体は、低温での成膜・熱処理でも良好なデバイス特性を示すなど優れた特質が認められ、液晶、有機ELディスプレイのスイッチング素子などへの応用が進められている材料である^[19]。一方で、光照射によって起こる光劣化（10³秒以上の長い光応答特性）に見られるように、安定性、信頼性で改善していくべき課題もある^[20,21]。こうしたデバイス特性は、価電子帯端やサブギャップ準位による影響が大きいと考えられており、これまでに HAXPES による評価が有効であることが報告されている^[22,23]。ここでは UV 光照射によるアモルファス酸化物半導体の価電子帯近傍の電子状態への影響を評価した結果を紹介する。InGaZnO₄膜（200 nm）は InGaZnO₄（In:Ga:Zn = 1:1:1）ターゲットを DC スパッタにより Si 基板上に成膜し、大気雰囲気（350℃、1h）で熱処理を実施したものを測定に用いた。

図 6 に UV 光照射有無における InGaZnO₄ 薄膜の価電子帯スペクトルの結果を示す。UV 光照射によって 2~4 eV 近傍の価電子帯端近傍の準位密度が増加していることが認められる。また双方ともにフェルミ準位近傍にサブギャップ準位が確認されるが、これも同様に UV 光照射によって準位密度がわずかに増加することが認められた。UV 光照射によって、こうした価電子帯端近傍の裾部やサブギャップ準位密度が増加する傾向は電気特性の結果から同様の報告があり、酸素欠損が関連したメカニズムが提案されている^[24,25]。

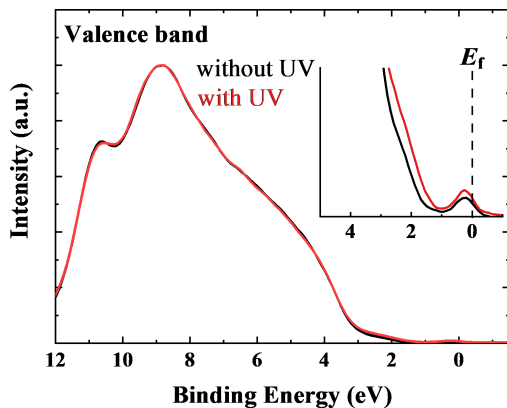


図 6 UV 光照射有無における InGaZnO₄ 薄膜の価電子帯スペクトル。図中の挿入図は価電子帯端近傍を拡大したものを示している。

4.5 ペロブスカイト太陽電池の光劣化評価

最後に、次世代の新規太陽電池材料として注目の大きいペロブスカイト太陽電池について UV 光照射によるダメージ評価を行った事例を紹介する。ヨウ化鉛メチルアンモニウム（CH₃NH₃PbI₃）に代表されるペロブスカイト太陽電池は、シリコン系太陽電池にも匹敵する高い変換効率を達成し、かつ塗布（スピコート）技術で容易に作製できるといった特徴がある。一方で、大気や湿度、光などに対する安定性の課題があり、特性向上を目指した研究開発が行われている^[26]。FTO 基板上に CH₃NH₃PbI₃ を塗布法により成膜したものを対象として、UV 光照射による光劣化評価を行った。実験は UV 光を 2 分間照射→HAXPES 測定を繰り返し、UV 光照射合計 10 分までの測定を実施した。

図 7 に Pb 4f 及び I 3d_{5/2} スペクトルの UV 光照射の時間依存性結果を示す。図 7(a) の Pb 4f スペクトルからは、UV 光照射時間の増加に伴って CH₃NH₃PbI₃ 由

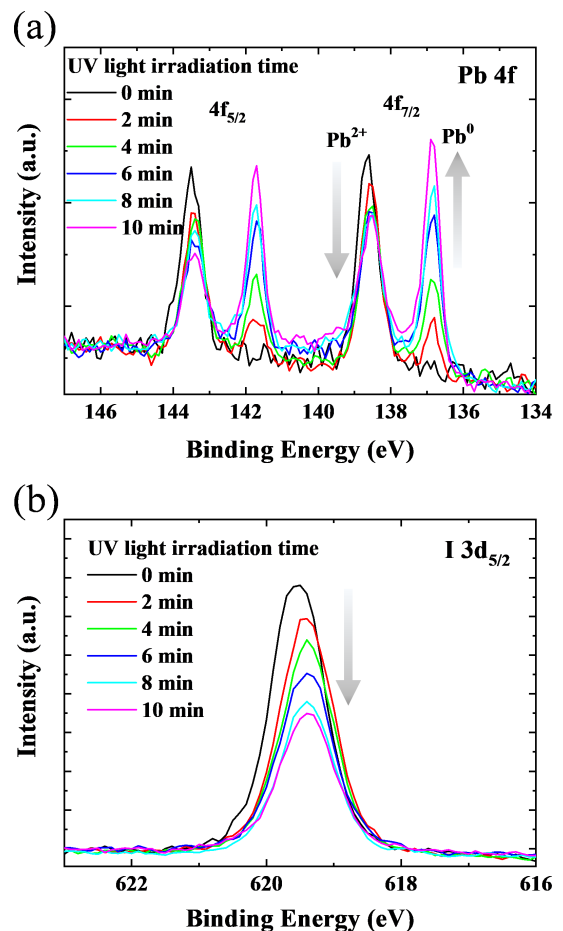


図 7 ペロブスカイト太陽電池薄膜試料の UV 光照射時間依存性結果。(a) Pb 4f スペクトル、(b) I 3d_{5/2} スペクトル。

来の Pb^{2+} 成分のピーク強度が減少し、新たに出現した Pb^0 と推測されるピーク強度が増加することが確認された。一方、図 7(b) の I3 $d_{5/2}$ スペクトルでは、UV 光照射時間の増加によってピーク強度が減少する傾向が認められた。光照射による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の分解で、揮発性の高い HI や金属 Pb が生成される可能性が報告されており¹²⁶⁾、これらと矛盾しない結果が得られていると考えられる。

5. まとめ

本稿では、HAXPES をベースとしたバンドギャップ光励起下の電子状態評価技術を用いた様々な半導体材料についての評価事例を紹介した。多層構造における半導体デバイスのバンド構造の評価や、波長依存性によるバンドギャップ評価、光が関与する劣化現象を観測することに成功した。本評価技術がバンド構造評価のみならず、光が関係する広範な材料、現象へ応用展開できるものと期待される。一方で、表面や界面に存在する欠陥密度によっては現在のキセノン光源では光量が不足する課題が一部の試料で確認されている。また、最表層に金属電極が存在するケースでは、バンドギャップ光を半導体層へ到達させるためには、表面（金属電極）側からではなく、試料の断面から照射するなどの工夫が必要になる。今後、材料や試料構造に最適な条件で評価が行えるよう光源や光の導入位置、集光などについて最適化の検討を進め、HAXPES のさらなる利用者と適用分野の拡大に繋がっていきたいと考えている。

謝辞

本研究は、(公財)高輝度光科学研究センター 理事長ファンド及び日本学術振興会 科学研究費助成事業若手研究(課題番号 20K15184)の支援を受けて実施した。本稿における HAXPES (BL46XU) を使用した実験は、SPRING-8 の利用研究課題(課題番号 2019A1754、2019B1701)により実施した成果である。本研究で測定に用いた p 型 GaN 試料は豊田工業大学 岩田直高教授、4H-SiC 試料は広島大学 黒木伸一郎教授、ペロブスカイト太陽電池薄膜試料は東京大学 柴山直之様に提供頂いた。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- [1] K. Kobayashi: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **601** (2009) 32-47.
- [2] N. Ikeno, Y. Yamashita, H. Oji, S. Miki, K. Arafune *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 08KD19.
- [3] D. Gerlach, R. G. Wilks, D. Wippler, M. Wimmer, M. Lozac'h *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 023903.
- [4] J. E. Demuth, W. J. Thompson, N. J. DiNardo and R. Imbihl: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1408-1411.
- [5] B. F. Spencer, D. M. Graham, S. J. O. Hardman, E. A. Seddon, M. J. Cliffe *et al.*: *Phys. Rev. B* **88** (2013) 195301.
- [6] J. P. Long and V. M. Bermudez: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 121308(R).
- [7] H. Sezen and S. Suzer: *Surf. Sci.* **604** (2010) L59-L62.
- [8] H. Sezen, E. Ozbay and S. Suzer: *Appl. Surf. Sci.* **323** (2014) 25-30.
- [9] H. Oji, Y.-T. Cui, J.-Y. Son, T. Matsumoto, T. Koganezawa and S. Yasuno: *J. Surf. Anal.* **21** (2015) 121-129.
- [10] S. Yasuno, H. Oji, T. Koganezawa and T. Watanabe: *AIP Conf. Proceedings of SRI 2015* **1741** (2016) 030020.
- [11] G. Greco, F. Iucolano and F. Roccaforte: *Appl. Surf. Sci.* **383** (2016) 324-345.
- [12] J.-K. Ho, C.-S. Jong, C. C. Chiu, C.-N. Huang and K.-K. Shih: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 4491-4497.
- [13] T. Kondo, Y. Akazawa and N. Iwata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** (2020) SAAD02.
- [14] N. Iwata and T. Kondo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** (2021) SAAD01.
- [15] R. W. Grant, E. A. Kraut, S. P. Kowalczyk and J. R. Waldrop: *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** (1983) 320-327.
- [16] S. Miyazaki: *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001) 2212-2216.
- [17] S. M. Sze and K. K. Ng: *Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.* (Wiley, New York, 1981) 790.
- [18] T. Kimoto and J. A. Cooper: *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: growth, characterization, devices and applications* (John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014).
- [19] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: *Nature* **432** (2004) 488-492.
- [20] T. Aoi, N. Oka, Y. Sato, R. Hayashi, H. Kumomi and Y. Shigesato: *Thin Solid Films* **518** (2010) 3004-3007.
- [21] D. P. Gosain and T. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 03B018.
- [22] K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 202117.

- [23] K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi and H. Hosono: *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 073726.
- [24] J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung and C. S. Hwang: *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 232102.
- [25] P. Migliorato, M. D. H. Chowdhury, J. G. Um, M. Seok and J. Jang: *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 123502.
- [26] X. Liu, Q. Han, Y. Liu, C. Xie, C. Yang *et al.*: *Appl. Phys. Lett.* **116** (2020) 253303.

安野 聡 *YASUNO Satoshi*

(公財) 高輝度光科学研究センター
放射光利用研究基盤センター 産業利用・産学連携推進室
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
TEL : 0791-58-0924
e-mail : yasuno@spring8.or.jp