硬 X 線光電子分光による酸化膜の評価

小島 雅明^{*1}・小林 啓介^{*1,*2,*3}

Study of Oxide Film with the Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Masaaki KOBATA^{*1} and Keisuke KOBAYASHI^{*1,*2,*3}^{*1}Electronic Structure Research Group Quantum Beam Science Center, Japan Atomic Energy Agency,
1-1-1, Kouto, Sayo-cho, Hyogo 679-5148, Japan^{*2}Hiroshima Synchrotron Radiation Research Center, Hiroshima University,
2-313 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-0046, Japan^{*3}Research Institute of KUT, Kochi University of Technology, 180 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami-shi, Kochi 782-8502, Japan

(Received July 8, 2014, Accepted December 1, 2014)

We report the applications of a hard X-ray photoelectron spectroscopy to the characterization of $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ systems. Large escape depth of high-energy photoelectron enables us to probe buried layers and their interfaces in multilayer structures. Estimation of SiO_2 overlayer thicknesses up to 25 nm by angle resolved XPS was possible in $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ samples. Determination of the thickness profile of a wedged shape SiO_2 buried layer was successfully done in $\text{Ir}(8\text{ nm})/\text{HfO}_2(2.2\text{ nm})/\text{thickness graded-SiO}_2(0\text{--}10\text{ nm})/\text{Si}(100)$. The Si 1s core level showed a SiO_2 thickness dependent shift, which was ascribed to fixed charge at the $\text{SiO}_2\text{--Si}$ interface. Energy distribution of interface states at ultrathin thermal oxide/Si(100) interfaces were determined by Si 1s core level shift by applying gate bias in metal-oxide-semiconductor (MOS) structure with 5 nm Au gate electrodes.

1. はじめに

微細化が止まることなく進む LSI 構造に典型的に見られるように、電子素子は様々な物質の多層膜によって形成されており、これらの埋め込まれた層および界面はデバイスの特性に大きな影響を与える。究極的な電子デバイスの性能を引き出し、さらに新しい特性を持つデバイスを開発するためには、多層膜構造における埋め込まれた層やその界面の物性を評価することが求められる。例として、high-k 膜と半導体基板材料または金属ゲート電極との間の界面を考えると、これらの界面では、構成元素の拡散が生じ、欠陥単位を形成するために、リーク電流や絶縁膜の誘電率などの電気特性に大きな影響を与える。また、金属電極と絶縁膜界面の元素の濃度分布、欠陥形成等と、これらの物性に依存する金属ゲート電極材料の仕事関数は MOSFET の動作において重要なゲート電圧の閾値に強く影響することが知られている。様々な新規材料から構成される多層構造及びその界面遷移領域における化学結合状態、界面反応に関わる物性は、重要な研究領域である。次世代ナノスケール極微細デバイスを実現するために、その精密な分析評価方法が要求されている。

高い励起エネルギーを用いる硬 X 線光電子分光法 (HAX-PES) は、従来の光電子分光装置に比べて、数倍大きな光電子脱出深さを持つため、複雑なナノスケールの多層構造及びその界面の化学結合・電子状態の評価に強力な分析ツールである¹⁻⁶⁾。SPring-8 では 2002 年以来アンジュレータービーム

ラインを使った HAXPES の開発がすすめられ¹⁻⁶⁾、今日では BL15XU, BL47XU, BL46XU を含む多くのビームラインで、様々な目的に利用されている。現在ではビームタイムの要求がリソースをはるかに超える状況である。さらに多くの分野で利用が広がってゆくことを考え、Cr ターゲットからの $K\alpha$ 線 (5.4 keV) を用いた、実験室で利用できる HAXPES が開発された^{7,8)}。ここではこの装置を利用した界面反応領域の深さ方向分析手法、及びこれを活用した金属電極/絶縁膜/半導体ゲートスタック構造などの多層構造に埋められた界面の化学結合状態と電子状態について紹介する。

2. 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)

汎用光電子分光法 (XPS) は、 $\text{Mg}K\alpha$ 線 (1.25 keV) や $\text{Al}K\alpha$ 線 (1.48 keV) などの軟 X 線を光源としているために、光電子の脱出深さはせいぜい試料表面から 2 nm 程度である。光電子分光の検出深さが小さいのは、固体内部における光電子の非弾性散乱の平均自由行程 (IMFP) が短いためである。そのため、一般的な MOS 構造の high-k 膜と基板との界面や、10 nm 程度の金属ゲート電極と絶縁膜との界面化学結合状態を、現実的なデバイスの構造を模した試料において非破壊で観測することは不可能であった。そこで、より大きなプローブ深さを求めて、表面に鈍感で検出深さが大きな光電子分光として、励起光源に高輝度放射光硬 X 線を用いた光電子分光が行われるようになった¹⁻⁶⁾。この硬 X 線光電子分光 (HXPES, HAXPES) では、比較的高い励起エネルギー (5 keV~10 keV) の硬 X 線をプローブとして用いるため、内殻準位や価電子帯から発生する光電子は高い運動エネルギーをもち、したがって光電子の IMFP が大きくなる。いくつかの物質について IMFP の運動エネルギーに対する依存性の計算結果を Fig. 1 に示す⁹⁾。運動エネルギー 1 keV では IMFP は 1~3 nm 程度であるのに対して、6 keV では、5~10 nm に達する。具体例として、Fig. 2 に $\text{Cr}K\alpha$

^{*1} 独立行政法人日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット 電子構造研究グループ (〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 SPing-8 内)

^{*2} 国立大学法人広島大学 放射光科学研究センター (〒739-0046 広島県東広島市鏡山 2-313)

^{*3} 公立大学法人高知工科大学 総合研究所 (〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185)

線源 (5.4 keV) で励起した SiO₂ (0–25 nm)/Si の Si 1s 光電子スペクトルを示す。このとき、Si 1s の光電子の運動エネルギーは、基板由来のものが3569 eV で、酸化膜からのものが3562.5 eV である。この図の結果から SiO₂ 膜厚25 nm においても、基板の信号を検出できていることが分かる。光電子の運動エネルギーが3.6 keV である場合、計算では SiO₂ 膜中の光電子の IMFP は8.1 nm である⁹⁾。一般的に光電子

Fig. 1 Inelastic Mean Free Path (IMFP) of Electron.

Fig. 2 Si 1s spectra at 80° take-off angle on SiO₂ (4, 7, 10 and 25 nm)/Si.

の検出深さは、IMFP の3 倍程度といわれているので、Fig. 2 の実験結果は IMFP の計算による予測とよく対応している。このように HAXPES は、埋もれた界面の情報を検出できる。

3. 酸化膜の厚さ評価

Si (001) 上に形成した、4~25 nm の異なった膜厚を持つ SiO₂ のオーバーレイヤーの膜厚測定実験を実施した。試料は、Si (001) 基板上に標準的な工業用熱酸化炉の酸化プロセスにより 50 nm 厚さの SiO₂ を作製した後、フッ酸によりエッチングを行うことで膜厚の異なる一組の試料セットを用意した。各試料の膜厚はエリプソメトリーによって決定した。また、表面粗さは AFM 測定で 0.09 nm とほぼ原子レベルで平坦であることを確認した。測定は、サンプル法線とアナライザーレンズ軸のなす角度を 60° に固定し、角度分解モードで Si 1s スペクトルの測定を行った。アナライザーの受け入れ角は ±30° 以上である。Fig. 3(a) に測定した Si 1s スペクトルの脱出角度 (Take Off Angle: TOA) 依存性を示す。Fig. 3(a) にある、結合エネルギー 1838 eV が Si 基板のピークであるが、基板が単結晶であるため、X 線光電子回折 (XPD) の影響による強度の変調が見られる。膜厚を精度よく求めるためには、この XPD の影響を低減させる必要がある。この目的で、測定中に試料法線を中心に 0.5 回転/分で面内回転させながら測定を行った。Fig. 3(b) に試料を回転させながら測定した例として、SiO₂ (4 nm)/Si (001) の測定結果を示す。

この結果を Fig. 3(a) と比較すると、試料の面内回転を行うことによって、XPD の影響が平均化されて強度の変調が明らかに低減されていることが分かる。他の試料についても同様の測定を行った。XPS を用いて膜厚を求める際には、基板物質のピーク強度を I_S 、その上の膜厚 d の薄膜物質のピーク強度を I_F 、検出角度を θ として、式 (1) に示す薄膜と基板からの光電子放出強度比の式^{10,11)}を用いる。

$$\frac{I_F}{I_S} = \frac{(N_F \lambda_F \sin \theta (1 - \exp(-d/\lambda_F \sin \theta)))}{(N_S \lambda_S \sin \theta \exp(-d/\lambda_F \sin \theta))} \quad (1)$$

Fig. 3 (a) Angular dependence of the Si 1s spectrum of the sample with SiO₂ of 4.0 nm thicknesses on Si (100) substrate crystallographic direction. (b) The angular dependence of the same sample using a continuous azimuth sample rotation.

Fig. 4 Take off angle dependences of I_s/I_o , where I_s and I_o are integrated Si 1s peak intensities of substrate and SiO_2 overlayers in various thickness $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ samples, respectively. The solid curves are fitted results of Eq. (1).

Fig. 5 Plot of SiO_2 thicknesses determined by the TOA dependence measurements vs. those determined by ellipsometry for the same samples.

ここでは、 N_F と N_S はそれぞれ薄膜と基板の原子密度、 λ_F と λ_S は薄膜中と基板中の電子の減衰長さである。**Fig. 4** に SiO_2 と基板 $\text{Si}(001)$ の Si 1s スペクトル強度比の TOA 依存性を示す。ドットは実験値である。ラインは、式(1)により求めた強度比の角度依存性である。実験値と計算値を最適化するために、 λ_F と λ_S の値の最適化を行い、それぞれ 7 ± 0.4 nm、 5.6 ± 0.6 nm と求められた。この値は NIST の計算式から求められた値の約 80% にあたる。低脱出角における弾性散乱の影響によって計算値と実験値がこの程度（7～32% 程度小さくなる）の差を示すことはよく知られている¹²⁾。膜厚 d は式(2)により求められる。

$$d = \lambda_F \sin \theta \ln \left(\frac{(N_S \lambda_S I_F)}{(N_F \lambda_F I_S)} + 1 \right) \quad (2)$$

Fig. 5 に角度分解硬 X 線光電子分光（Angle Resolved Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: ARHPS）とエリプソメトリーそれぞれの方法で求めた SiO_2 膜厚の関係を示す。ARHPS とエリプソメトリーで求めた膜厚は、よく一致することが分かる。この $\text{CrK}\alpha$ 線励起 ARHPS は、従来の $\text{AlK}\alpha$ 線励起の場合に比べてはるかに厚い膜厚を非破壊で見積もれることができる。

4. 多層膜評価

産総研阿部らによって提供された **Fig. 6** に示す構造の Ir (8 nm)/ HfO_2 (2.2 nm)/TG (thickness-graded)- SiO_2 (0–10 nm)/ $\text{Si}(100)$ 薄膜¹³⁾ の測定を行った。ここで TG- SiO_2 層は

Fig. 6 Schematic sample structure of Ir (8 nm)/ HfO_2 (2.2 nm)/wedge shaped SiO_2 (0–10 nm)/ $\text{Si}(001)$.

2.5 mm の長さにならって 0～10 nm の範囲で SiO_2 膜厚が直線的に変化している。

試料を **Fig. 6** の矢印の方向（TG- SiO_2 層の膜厚変化方向）に 0.2 mm ステップで動かして測定を行って得た光電子スペクトルの SiO_2 の厚み依存性を **Fig. 7** に示す。O 1s スペクトルには主に 2 つの成分が認められ、それぞれ SiO_2 （～532.6 eV）と HfO_2 (530.6 eV) であると同定した。TG- SiO_2 の厚さの増加に従い、 SiO_2 由来ピークの強度は、予想通り HfO_2 由来のピークに対して相対的に増加することが確認された。また、 HfO_2 に相当するピークはエネルギーシフトが見られなかった。Si 1s スペクトルにも基板と酸化物に該当するピークが見られ、基板と酸化物とのピーク強度比は、TG- SiO_2 の厚さにより変化した。 SiO_2 の Si 1s ピークは TG- SiO_2 層の厚さの増加にしたがって低運動エネルギー側へのエネルギーシフトを示した。また、基板の Si 1s ピークにも酸化物ピークと同じ方向へのエネルギーシフトが見られた。一方、 $\text{Hf } 3d_{5/2}$ 及び $\text{Ir } 3d_{5/2}$ ピークには、TG- SiO_2 の厚さの変化による違いは見られなかった。次に Si 1s のエネルギーシフトと SiO_2 膜厚の関係について検討を行った。 SiO_2 の膜厚は、式(2)を使用して Si 1s スペクトルの SiO_2 成分 (1843.6 eV) と Si 基板 (1838.6 eV) 成分の積分強度比から求めた。その解析の結果から見積もった各サンプルポジションにおける SiO_2 膜厚を **Fig. 8** に示した。この図より、 SiO_2 膜厚が設計通りほぼ 2.5 mm の範囲で 0 から 10 nm に直線的に変化していることが確かめられた。このように求めた膜厚と Si 1s ピークのエネルギーシフトの関係をプロットすると **Fig. 9** が得られ、膜厚に依存し酸化成分及び基板成分がともにほぼリニアにシフトしている様子が観察できる。この結果から、**Fig. 10** に示すように、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 界面に固定電荷が¹³⁾一定量存在していて、膜厚に比例したシフトが起こっているものと推察される。すなわち、誘電率を ϵ 、ゲート電極下の SiO_2 膜の面積を S 、厚さを d とすると、 $V = (Q/4\pi\epsilon S)d$ の関係から Q が一定であれば、 SiO_2 にかかる電圧 V 、すなわち界面での Si の内殻順位のピークシフトは膜厚 d に比例する。膜厚が 7–8 nm 以上でシフト量が飽和しているのは SiO_2 膜厚が大きくなると、界面の質が良くなり固定電荷量が膜厚に比例して減少するものと考えられる。

近年傾斜組成を持った試料を 1 つの基板上に形成し、マイクロプローブによって、物性の組成依存性などをマッピング分析する手法、すなわちコンビナトリアル法が物質合成の最適化に広く用いられるようになってきている^{14–16)}。上記の例は実験室 HAXPES 装置を利用した 1 次元のコンビナト

Fig. 7 SiO_2 overlayer thickness dependence of Ir $3d_{5/2}$, Hf $3d_{5/2}$, Si $1s$ and O $1s$ spectra of Ir (8 nm)/ HfO_2 (2.2 nm)/wedge shaped SiO_2 (0–10 nm)/Si (001)¹²⁾ sample. The SiO_2 thickness dependence of the spectra was obtained by shifting the X-ray spot position along the thickness varying direction of the wedge shaped SiO_2 buried layer.

Fig. 8 Sampling-position dependent of the SiO_2 thickness.

Fig. 9 SiO_2 thickness dependent of Si $1s$ peaks shift.

Fig. 10 Band diagram for (a) thin SiO_2 layer and (b) thick SiO_2 layer.

リアル法と考えることができ、将来様々な多元物質系への応用の可能性を示すものである。

5. バイアス印加 HAXPES

5.1 バイアス印加 HAXPES の意義

界面を高度に制御した界面材料や誘電体材料を創生するためには、界面を高感度で観測して分子・原子レベルで制御する必要がある。特に低濃度で半導体デバイスの電気的特性に大きく影響する界面準位や欠陥準位の界面状態密度のエネルギー分布を知ることはきわめて重要である。極薄絶縁膜ではリーク電流が大きく、従来の電気容量-電圧 (C-V) 法、コンダクタンス-電圧 (G-V) 法などの電気的測定法の利用は困難である。我々はバイアス電圧印加時の HAXPES 測定¹⁷⁾を用いて界面準位のエネルギー分布を求めることを試みた。この方法では、極薄酸化膜を持つ金属ゲート-酸化物-半導体 (MOS) 構造を作成し、金属ゲート電極と半導体基板の間にバイアス電圧を印加した状態で半導体の内殻準位スペクトルを観測する。バイアスの印加によって半導体のフェルミレベルがゲート金属のフェルミレベルから離れ、絶縁膜-半導体界面の半導体側の電荷蓄積層 (チャンネル) 及び、バンドギャップ内の界面準位に電荷が蓄積される。この電荷にしたがって、絶縁膜中の電位勾配が変化し、その結果、基板半導体の内殻準位がシフトする。このシフトは界面におけるフェルミ準位のバイアス電圧による動きを反映しているの、これを観測することによってバンドギャップ内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。この測定方法は、トンネル電流が流れるような極薄酸化膜にも適用でき、等価回路など種々の仮定を用いなくて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。

Fig. 11 Band diagram for *p*-type semiconductor-based MOS device: (a) at zero bias, (b) under negative bias V applied to the semiconductor with respect to the metal layer.

5.2 測定原理

p 型半導体に逆バイアス電圧を印加する場合を考察する。*n* 型半導体または正バイアス電圧の印加については、数式の符号を変えるだけで以下の同様の議論が成り立つ。

Fig. 11(a)に無バイアス下での MOS 型ダイオードの表面近傍のバンド図を示す。イオン化したドナーのため、半導体の価電子帯、伝導帯、及び内殻準位は界面方向で下に曲がる。無バイアス下においても、空乏層電荷 (Q_{is}^0)、界面準位に存在する電荷 (Q_{it}^0) 及び酸化膜/半導体界面に存在する固定電荷 (Q_{fix}^0) のために酸化膜中に電位勾配 (V_{ox}^0) が生じる。これらの間の関係は次式で与えられる。

$$V_{\text{ox}}^0 = (Q_{\text{is}}^0 + Q_{\text{D}}^0 + Q_{\text{fix}}^0) / C_{\text{ox}} \quad (3)$$

ここで、 C_{ox} は酸化膜の単位面積あたりの電気容量である。

$$C_{\text{ox}} = \epsilon_{\text{ox}} / d \quad (4)$$

d は酸化膜の膜厚、 ϵ_{ox} は酸化膜の誘電率である。無バイアス下では、フェルミレベル (E_{F}^0) 以下に存在する界面準位は電子によって占有されているが、それより上に存在する界面準位は空状態となっている。

一方、逆バイアス電圧 (V) を印加した場合 (Fig. 11(b))、半導体の擬フェルミレベルが、金属のフェルミレベル (E_{Fm}) より V だけ上方に移動し、 E_{F}^{f} に位置する。従って、 E_{F}^{f} と E_{F}^0 の間 (両者とも半導体上端をエネルギーの基準とする) に存在する界面準位が新たに電子により占有される。その電荷量 (ΔQ_{is}) は次式で与えられる。

$$\Delta Q_{\text{is}} = e \left[\int_0^{E_{\text{F}}^{\text{f}}} \frac{D_{\text{it}}(E) dE}{(1 + \exp\{(E - E_{\text{F}}^{\text{f}})/kT\})} - \int_0^{E_{\text{F}}^0} \frac{D_{\text{it}}(E) dE}{(1 + \exp\{(E - E_{\text{F}}^0)/kT\})} \right] \quad (5)$$

ここで、 D_{it} は界面準位密度、 E は価電子帯上端 (VBM) を基準としたバンドギャップ内のエネルギーである。

また、逆バイアス電圧の印加によって、空乏層電荷が増加し、その増加量 (ΔQ_{D}) は、

$$\Delta Q_{\text{D}} = (2eN_{\text{D}}\epsilon_{\text{s}})^{1/2} [(V_{\text{b}}^0 - V_{\text{s}})^{1/2} - (V_{\text{b}}^0)^{1/2}] \quad (6)$$

となる。ここで N_{D} はドナー密度、 ϵ_{s} は半導体の絶対誘電率、 V_{b}^0 は無バイアス時のバンドベンディングの大きさ、 V_{s} は半

導体に分配されるバイアス電圧である。また、 Q_{fix} は、バイアス電圧印加によって変化しないため無視できる。したがって、逆バイアス電圧の印加によって起こる電荷量変化、 $\Delta Q_{\text{is}} + \Delta Q_{\text{D}}$ のために酸化膜中の電位勾配が変化する。その量は、

$$\Delta V_{\text{ox}} = (\Delta Q_{\text{is}} + \Delta Q_{\text{D}}) / C_{\text{ox}} \quad (7)$$

となる。ここで空乏層電荷の増加による酸化膜中の電位勾配の変化量、 $\Delta Q_{\text{D}} / C_{\text{ox}}$ は、たとえば、ドナー密度 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の Si MOS 型ダイオードに 0.5 eV のバイアス電圧を印加した場合、数十 meV であることが計算される。一方、 $\Delta Q_{\text{is}} / C_{\text{ox}}$ は数百 meV に達するため、 $\Delta Q_{\text{D}} / C_{\text{ox}}$ は無視できる。また、式(5)のフェルミ分布関数は $kT \ll E_{\text{F}}^{\text{f}}$ の条件では、1 におきかえられるので、

$$\Delta V_{\text{ox}} = e \int_{E_{\text{F}}^0}^{E_{\text{F}}^{\text{f}}} D_{\text{it}}(E) dE / C_{\text{ox}} \quad (8)$$

となる。

半導体のバンド端は酸化膜のバンド端に対し、そのエネルギーが固定されているため、酸化膜中の電位勾配が変化すれば、それと同量バンド端が変化する。半導体の内殻準位と価電子帯 (または伝導帯) のエネルギー差は一定であるため、酸化膜中の電位勾配の変化量 ΔV_{ox} だけ半導体の内殻準位がシフトする。このシフトを XPS により観測することが可能である。

一方、バイアス電圧 V は酸化膜 ΔV_{ox} と半導体 ΔV_{s} に分配されるので、

$$V = -\Delta V_{\text{ox}} + V_{\text{s}} \quad (9)$$

また、電場印加時のフェルミ準位は

$$E_{\text{F}}^{\text{f}} = E_{\text{F}}^0 + e\{|V| - |\Delta V_{\text{ox}}|\} \quad (10)$$

の関係がある。ここで、 V 、 V_{s} の符号は、逆バイアスで正、 ΔV_{ox} は下方のバンドエッジシフト、つまり逆バイアスで負と定義した。

以上の議論から、内殻準位のシフト量 ΔV_{ox} をバイアス電圧 V の関数として測定すれば、式(8)から

$$|\Delta V_{\text{ox}}| = (ed/\epsilon_{\text{ox}}) \left\{ \int_0^{E_{\text{F}}^{\text{f}}} D_{\text{it}}(E) dE - \int_0^{E_{\text{F}}^0} D_{\text{it}}(E) dE \right\} \quad (11)$$

式(10)を用いて式(11)を微分して界面準位のエネルギー状態密度 $D_{\text{it}}(E_{\text{F}}^{\text{f}})$ を以下のように求めることができる。

$$\begin{aligned} D_{\text{it}}(E_{\text{F}}^{\text{f}}) &= (\epsilon_{\text{ox}}/de) (d\Delta V_{\text{ox}}/dE) \\ &= (\epsilon_{\text{ox}}/de) (d\Delta V_{\text{ox}}/dV) \{1/(1 - (d\Delta V_{\text{ox}}/dV))\} \end{aligned} \quad (12)$$

この式で $d\Delta V_{\text{ox}}/dV = 1$ の時は $D_{\text{it}}(E_{\text{F}}^{\text{f}})$ は無限大になる。つまりフェルミ準位のところに無限大の界面状態密度があれば印加電圧の増加分はすべて酸化膜にかかり、半導体側のポテンシャルは変化しない。したがってチャンネル内の電荷量は変化しないのでトランジスターとしての動作が消失する。

5.3 バイアス印加 HAXPES による MOS 構造の界面準位評価

Fig. 12にバイアス印加サンプルの模式図を示す。試料は、**Fig. 12**のように Au (10 nm) / SiO₂ (3.9 or 5.9 nm) / p-Si (001) / Au の MOS 構造である。これは、熱酸化により作製した市販の SiO₂ (50 nm) / p-Si (001) をフッ酸エッチングすることによって所定の厚さにした後、表面及び裏面に電極として Au 膜を成膜した。この研究は、東レリサーチセンターと共同で行ったもので、サンプルは東レリサーチセンターから提供された。測定条件は、TOA = 85°, バイアス電圧 200 meV ステップ (−2.5 ~ 1.5 V) であった。**Fig. 13**に、Au (10 nm) / SiO₂ (3.6 nm) / p-Si (001) / Au の MOS 構造の Au 3d_{5/2}, Si 1s の XPS スペクトルを示す。**Fig. 13(b)**の低エネルギー側の幅広いラインが SiO₂ で、低エネルギー側の幅の狭いラインが Si 基板である。**Fig. 13(a)**より、Au 3d_{5/2} スペクトルは、トップ Au 電極に印加した電圧に対応してリニアにシフトすることが分かる。これは、デバイス構造に正常にバイアスが印可されていることを示唆している。一方、Si 1s スペクトルは、−1 ~ 0.2 V のバイアス電圧範囲でノンリニアなシフトになる。このエネルギー範囲は、Si のバンドギャップの広さと同程度であり、このノンリニアなシフトは、バンドギャップ内の SiO₂/Si 界面準位に電荷が蓄積することにより起こると推測される。Au 3d_{5/2} のシフトと Si 基板のピークシフトの差から、酸化膜にかかる電圧を知ることができる。ここで、**Fig. 14**に V_{ox} のバイアス電圧依存性を

Fig. 12 Schematic sample structure of Au/SiO₂/p-Si MOS structure.

示す。

前節で述べたように、V_{ox} を印加電圧 V で微分して式 (12) に代入すれば、界面準位のエネルギー分布を求めることができる。このようにして求めた界面準位密度分布を **Fig. 15** に示す。このようなピーク状の分布は、Si のダングリングボンド、もしくは、SiO₂/Si 界面の欠陥準位が界面準位の原因となる場合観測される¹⁸⁻²⁰。Fig. 14 及び Fig. 15 には膜厚によらず価電子帯上端の少し上にも 2 つの小さな界面状態の存在が見える。すなわちバンドギャップ内に複数の界面状態の存在が分光的に検出されている。

一般に界面準位密度は、C-V 法の解析により求められる

Fig. 14 Bias dependence of voltage across the SiO₂ layer, which was derived from the shifts of Au 3d_{5/2} and Si 1s peaks.

Fig. 15 Interface state densities derived from Eq. (12) for two samples with SiO₂ thicknesses of 3.9 nm and 5.6 nm.

Fig. 13 Bias dependences of Au 3d_{5/2} and Si 1s spectra in an Au (10 nm) / SiO₂ (3.9 nm) / p-Si (001) MOS structure, respectively. Both SiO₂ (low kinetic energy) and Si substrate (high kinetic energy) Si 1s peaks show nonlinear shifts with bias voltage in (b).

が、この場合には交流電場による界面準位への電荷の出し入れに伴う容量変化を検出している。したがって、C-V法では非常に寿命の長い捕獲準位は検出されない。一方で、電場印加 HAXPES 法では、1 ステップの測定に要する時間は長く（典型的には 5 分）、定常的・静的条件での測定である。その結果の解析から得られる界面準位は深い（したがって寿命の長い）準位をも検出することになる。Fig. 15 の界面状態はバンドギャップの中央付近に分布するダングリングボンド由来のものであると考えられ¹⁸⁻²⁰⁾、そのプロセス依存性や絶縁膜組成依存性に興味を持たれる²¹⁾。このように、本手法はフェルミレベルを静的に制御することにより通常の電気的手法と異なった界面電子状態の情報を与える。本手法は、デバイス構造を維持したままデバイス動作下で詳細な電子状態を評価できることから、様々な新規材料および構造に適用可能な評価技術である。

6. ま と め

HAXPES は、埋もれた界面、多層膜構造、MOS 構造デバイス等の評価として十分な検出深さをもち、多層膜中の埋もれた層の膜厚や界面状態に起因した電子状態の情報を得ることができる。また、実デバイスに近い条件でのデバイス動作環境での電子状態の情報がえることで、デバイスの性能特性を評価する方法としてとても強力なツールである。

ここで示した例は、放射光アンジュレータビームラインにおける実験ではなく、いずれも Cr $K\alpha$ (5.4 keV) 線励起の実験室 HAXPES 装置で得られた結果である。これらの結果は、実験室 HAXPES 装置を用いて多層薄膜材料およびデバイスの多様な評価が可能であることを示すものである。放射光ビームラインにおけるビームタイムリソースが十分でない現状を考えると、実験室 HAXPES 装置の実用化が真に望まれる。

謝辞

本研究開発は平成17-21年度先端計測分析技術・機器開発事業「機器開発プログラム」の補助を受けて実施された。このご支援に感謝いたします。試料をご提供いただきました産業総合研究所の阿部泰宏氏、宮田典幸氏、東京都市大学の野平博司氏、東レリサーチセンターの宮田洋明氏、小川信吾氏、安居麻美氏に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 1005.
- 2) Y. Takata, K. Tamasaku, T. Tokushima, D. Miwa, S. Shin, T. Ishikawa, M. Yabashi, K. Kobayashi, J. J. Kim, T. Yao, T. Yamamoto, M. Arita, H. Namatame and M. Taniguchi: Appl. Phys. Lett., **84** (2004) 4310.
- 3) K. Kobayashi, Y. Takata, T. Yamamoto, J. J. Kim, H. Makino, K. Tamasaku, M. Yabashi, M. Yabashi, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin and T. Yao: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) L1029.
- 4) Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Sodergren, B. Wannberg and K. Kobayashi: Nucl. Instrum. & Methods A, **547** (2005) 50.
- 5) K. Kobayashi: Nucl. Instrum. & Methods A, **547** (2005) 98.
- 6) K. Kobayashi: Nucl. Instrum. & Methods A, **601** (2009) 32.
- 7) M. Kobata, I. Piš, H. Iwai, H. Yamazui, H. Takahashi, M. Suzuki, H. Matsuda, H. Daimon and K. Kobayashi: Anal. Sci., **26** (2010) 227.
- 8) K. Kobayashi, M. Kobata and H. Iwai: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **190** (2013) 210.
- 9) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: Surf. Interface Anal., **21** (1993) 165.
- 10) M. P. Seah and S. J. Spencer: Surf. Interface Anal., **33** (2002) 640.
- 11) M. P. Seah and S. J. Spencer: Surf. Interface Anal., **35** (2003) 515.
- 12) C. Powell and A. Jablonski: Surf. Interface Anal., **33** (2002) 211.
- 13) Y. Abe, N. Miyata, E. Ikenaga, H. Suzuki, K. Kitamura, S. Igarashi and H. Nohira: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 041201.
- 14) X. D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Fredman, S. W. Chen and P. G. Schultz: Science, **268** (1995) 1738.
- 15) H. Koinuma, H. N. Aiyer and Y. Matsumoto: Sci. Technol. Adv. Mater., **1** (2000) 1.
- 16) A. I. Mardare, A. P. Yadav, A. D. Wieck, M. Stratmann and A. W. Hassel: Sci. Technol. Adv. Mater., **9** (2008) 035009.
- 17) Y. Yamashita, K. Ohmori, S. ueda, H. Yoshikawa, T. Chikyo and K. Kobayashi: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **8** (2010) 81.
- 18) H. Kobayashi, A. Asano, S. Asada, T. Kubota, Y. Yamashita, K. Yoneda and Y. Todokoro: J. Appl. Phys., **83** (1998) 2098.
- 19) T. Kubota, A. Asano, Y. Nishioka and H. Kobayashi: J. Chem. Phys., **111** (1999) 8136.
- 20) O. Maida, K. Fukayama, M. Takahashi, H. Kobayashi, Y. B. Kim, H. C. Kim and D. K. Choi: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 122112.
- 21) Y. Yamashita, H. Yoshikawa, T. Chikyow and K. Kobayashi: J. Appl. Phys., **113** (2013) 163707.