

X 線光電子分光法による Si および SiO₂ の価電子帯上端位置の決定

Determination of Si and SiO₂ Valence Band Edge using by XPS

○藤村 信幸, 大田 晃生, 牧原 克典, 宮崎 誠一 (名大院工)

○Nobuyuki Fujimura, Akio Ohta, Katsunori Makihara, Seiichi Miyazaki (Nagoya Univ.)

E-mail: fujimura.nobuyuki@b.mbox.nagoya-u.ac.jp

序＞これまでに、X 線光電子分光法(XPS)を用いて、光電子エネルギー損失信号より薄膜絶縁膜のエネルギーバンドギャップ(Eg)および価電子帯信号より SiO₂/Si 等の異種材料界面の価電子帯不連続量、これらに加えてさらに二次光電子信号より金属の仕事関数の定量分析を行い、電子デバイスの伝導解析に不可欠なエネルギーバンド構造を明らかにしてきた[1]。本研究では、水素終端 Si および熱酸化 SiO₂ において、二次光電子信号および価電子帯信号の立ち上がりのエネルギー差より、真空準位から価電子帯上端位置までのエネルギー（電子親和力+Eg）を定量した。

実験方法＞p 型および n 型 Si(100)基板(比抵抗: ~10 Ω·cm)を化学溶液(NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 0.15 : 3 : 7, 80°C, 10min)で洗浄した後、4.5%HF 溶液にすることで水素終端表面を形成した。その後、乾燥酸素雰囲気中 1000°C の熱酸化により厚さ~50nm の SiO₂ を成長した。

結果及び考察＞実測した水素終端 Si(100)と熱酸化 SiO₂ の二次光電子信号と価電子帯スペクトルを Fig.1 に示す。XPS 測定では、試料と検出器のフェルミレベルは一致するため、低結合エネルギー側の価電子帯信号の立ち上がりは、理想的にはフェルミレベルと価電子帯上端までのエネルギー差に相当する。一方、高結合エネルギー側（低運動エネルギー側）の信号は二次光電子の放出が支配的であり、真空準位からフェルミ準位まで（金属の場合は仕事関数に相当）のエネルギー障壁を越えた二次光電子のみが検出器に到達する。したがって、価電子帯信号および二次光電子信号の立ち上がりのエネルギー位置より、真空準位と価電子帯上端のエネルギー差を定量可能となる。また、結合エネルギーの差より算出するために、半導体や絶縁体材料で懸念されるチャージアップ等の電位変化は相殺できる。また、実際の測定では、二次光電子信号の立ち上がりを高感度に計測するために試料に負バイアスを印加した。水素終端 Si(100)の場合は、二次光電子および価電子帯信号のしきい値は、それぞれ 4.0eV および 1.1eV である。したがって、Si の価電子帯の上端位置は 5.1eV となり、文献値と一致する[2]。水素終端した p 型 Si(100)においても同様の結果が得られた。また、同様の方法で求めた熱酸化 SiO₂ の価電子帯上端位置は 9.0eV である。また、O1s 光電子エネルギー損失信号から求めた SiO₂ のエネルギーバンドギャップ(Eg)が 8.9eV を考慮すると、熱酸化 SiO₂ の電子親和力は 0.1eV と決定できた。

結論＞希釈 HF 処理した Si(100)基板や熱酸化 SiO₂ の価電子帯上端位置を 5.1eV および 9.0eV と決定した。また、実測した SiO₂ の Eg を 8.9eV を用いて、その電子親和力は 0.1eV と求めた。

謝辞＞本研究の一部は、名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーを利用して行った。

文献＞[1] S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B vol.19, pp.2212-2216, 2001. [2] S. M. Sze, Physics of semiconductor devices, 2nd ed., Wiley, New Jersey, 1981. P.850.

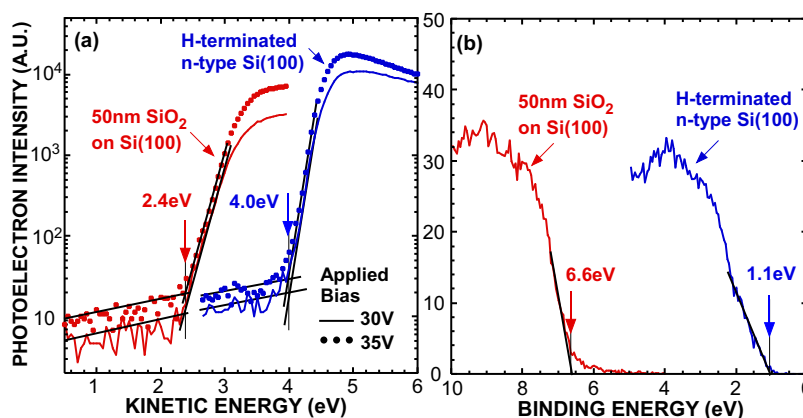


Fig.1 (a) Cut-off spectra of secondary photoelectron and (b) valence band spectra taken for H-terminated Si(100) and 50nm-thick thermally-grown SiO₂/Si(100).