

HfO₂/SiO₂/Si(100)構造における内部電位分布、界面ダイポールの定量評価

Inner Potential Distribution and Interface Dipoles in HfO₂/SiO₂/Si(100) Structure as Evaluated by XPS

名大院工 ○藤村 信幸, 大田 晃生, 池田 弥央, 牧原 克典, 宮崎 誠一

Nagoya Univ., ○N. Fujimura, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki

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、価電子帯信号と二次光電子信号の立ち上がりのエネルギー差より、水素終端 Si や熱酸化 SiO₂ の真空準位(VL)と価電子帯上端までのエネルギー差を実測し、それぞれのバンドギャップを考慮することで電子親和力を定量した[1]。本研究では、二次光電子信号より、積層膜界面における VL の不連続量を評価できることを利用して、SiO₂/Si および HfO₂/SiO₂ 界面近傍における電位変化、特に界面ダイポールの定量を行った。

実験方法>Si(100)基板を化学溶液(NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 0.15 : 3 : 7, 80°C, 10min)洗浄後、4.5%HF 溶液に浸すことで水素終端表面にし、乾燥酸素雰囲気中 850°C の熱酸化により SiO₂ 膜を形成した。その後、原子層制御 CVD により、厚さ 0.8 および 1.6nm の HfO₂ 膜を基板温度 280 °C で堆積した。堆積後、膜緻密化のため 850 °C の熱処理を行った。一部の試料は深さ方向分析のために 0.1%に希釈した HF 溶液に浸漬し、絶縁層の薄膜化を行った。

結果及び考察>熱酸化 SiO₂/Si 構造の薄膜化過程で測定した Si2p_{3/2} 内殻光電子および二次光電子信号を Fig.1 に示す。SiO₂ 膜厚を 1.1nm から 0.8nm に薄膜化することで、Si-O および Si-Si 成分はどちらも低結合エネルギー側にシフトすることから、チャージアップ等で生じていた Si 基板表面での電位降下が解消されたことが分かる。積層構造において、上層もしくは下層との界面近傍に荷電欠陥やダイポール等に起因した内部電位変化が存在する場合、二次光電子はその電位変化を反映して試料表面に放出される。このとき、下層の内殻光電子や価電子帯エネルギーを基準とすると、二次光電子のカットオフエネルギーより電位変化量を評価できる。Fig.1(b)に、Si 基板成分でエネルギー補正した二次光電子信号を示す。二次光電子のカットオフエネルギーは、厚さ 1.1nm および 0.8nm の SiO₂ では、ほぼ一致するのに対して、SiO₂ 膜を除去することで、0.2eV 低運動エネルギー側にシフトする。この急激なエネルギー変化は、SiO₂/Si 界面に起因するダイポールに相当すると解釈できる。同様の測定により、HfO₂/SiO₂ 界面での電位変化を定量した。別途 Fig.2 に SiO₂ 成分でエネルギー補正した二次光電子信号を示す。熱酸化 SiO₂ 膜の場合に比べ、厚さ 1.6nm および 0.8nm の HfO₂ 膜の二次光電子信号は、どちらも低運動エネルギー側に 0.4eV シフトし、界面での電位降下がみられた。Al 電極を用いた MOS 構造において、C-V 特性よりおよそ -0.4V フラットバンド電圧シフトが観測され、XPS 測定と同様の傾向が観測された。

結論>SiO₂/Si および HfO₂/SiO₂ 界面近傍でそれぞれ 0.2eV および 0.4eV の急激な電位変化(界面ダイポールの存在)が認められた。

謝辞>本研究の一部は、科学研究費補助金若手研究(A)(15H05520)の支援を受けて行った。

文献>[1] N. Fujimura, et al., JJAP, 55 (2016) in press.

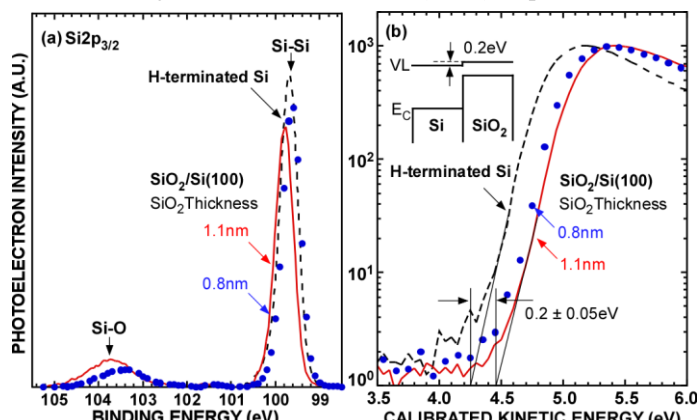


Fig.1 (a) Si 2p_{3/2} spectra and (b) cut-off spectra of secondary photoelectrons taken for thermally-grown SiO₂/Si(100) structure.

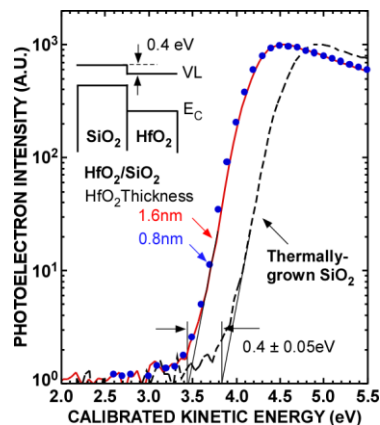


Fig.2 Cut-off spectra of secondary photoelectrons taken for the HfO₂/SiO₂/Si(100) structure.