

## 硬 X 線光電子分光による半導体バンド曲がりの評価 Study of Semiconductor Band Bending by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

片岡 恵太, 高橋 直子, 磯村 典武, 成田 哲生, 木本 康司  
Keita Kataoka, Naoko Takahashi, Noritake Isomura, Tetsuo Narita, Yasuji Kimoto

(株)豊田中央研究所  
TOYOTA Central R&D Labs., Inc.

硬 X 線光電子分光による半導体バンド曲がりの評価手法の妥当性について検討を行うため、バンド曲がりの形状がドーパント濃度に依存する良く規定されたモデル試料を用いて評価を試みた。得られた結果は、予想されるバンド曲がりと定性的に一致しており、半導体デバイスの評価手法として適用可能であることがわかった。

キーワード： 硬 X 線光電子分光、バンド曲がり

### 背景と研究目的：

一般的に、半導体デバイスの電気特性は界面の状態に敏感である。特に界面近傍のバンド形状は、直接的にデバイス特性に影響を与えるため、バンド形状を評価することは半導体デバイスの開発においては有用な手法となる。我々は、半導体構成元素の光電子スペクトルのコアレベルシフトからバンドのエネルギー位置を決定できることに着目した。特に、HAXPES（硬 X 線光電子分光）を用いることで、通常の XPS（X 線光電子分光）と比べて高い運動エネルギーを有する光電子を利用できるため、より深い位置のバンドのエネルギー位置を知ることが可能である。また、光電子取り出し角を変えて検出深さを変化させることで、バンド曲がりの深さ方向の形状を知ることができる。

本手法の妥当性を検討するため、バンド曲がりの形状を変化させたモデル試料を用いて検討を行った。このような試料について、光電子取り出し角を変えて測定した光電子ピークのシフトからバンド曲がりについて検討を行った。

### 実験：

モデル試料として、Si(111)7x7 清浄表面に Bi を堆積させた試料を作製した(表 1)。バンド曲がりの形状を変化させるため、ドーパント濃度の異なる Si 基板を用意した。すべての Si(111)基板は超高真空中で脱ガスを行った後、 $\sim 1250^{\circ}\text{C}$ でフラッシュアニールを繰り返すことで、7x7 清浄表面を得た。その後 *in-situ* で、Bi の蒸着を行った。Bi は Si(111)表面に室温で完全な 2 次元成長する金属であることが知られており [1]、原子層レベルで膜厚が均一な薄膜が作製できる。Bi の膜厚は 10BL(bilayer)または 30BL とした。Bi のバルク構造 (A7 構造) の (001)面が成長すると、1BL=0.39nm となり、10BL で 3.9nm、30BL で 11.7nm の膜厚に対応する。

HAXPES による評価は、7939eV の X 線を用い、分光器として SCIENTA 製 R4000 を使用した (取り込み角:  $\pm 7^{\circ}$ )。光電子の取り出し角は、Bi の膜厚が 10BL の試料では、 $80^{\circ}$ 、 $40^{\circ}$ 、 $12^{\circ}$ 、Bi の膜厚が 30BL の試料で、 $80^{\circ}$ 、 $50^{\circ}$ 、 $30^{\circ}$  で測定を行った。測定元素は、光電子のエネルギーの基準となる Bi  $4f_{7/2}$  と、バンドのシフトを観測する Si  $1s$  について測定を行った。Si  $1s$  の光電子の運動エネルギーは、 $\sim 6100\text{eV}$  となり、このときの TPP-2M [2] から求まる IMFP (非弾性平均自由行程) は、Bi 薄膜内で 9.752nm、Si 内で 10.493nm である。

### 結果および考察：

試料は作製後、大気に曝されるため、金属/Si 界面が酸化して構造が破壊されることでバンドの形状が変化する可能性がある。測定された Bi  $4f_{7/2}$  スペクトルにおいて、大気暴露によって Bi が酸化したピークが観察されたが、どの試料においても金属 Bi 成分も残存していたことから、界面

表 1. 試料の一覧

Bi 膜厚 [BL]	基板	ドーパント	抵抗率 [ $\Omega\text{cm}$ ]
30	Si(111)	Sb	0.02
10		P	1.5-3
		Sb	0.002
		As	0.001

までは完全に酸化していないと考えられる。

図 1 に Bi/Si(111) について、異なる光電子取り出し角で測定した Si 1s スペクトルを示す。ドーパント濃度の低い 1.5-3 $\Omega\text{cm}$  の試料では、光電子取り出し角を変えても Si 1s ピークのシフトはほとんど見られなかった。一方、よりドーパント濃度の高い基板の場合には、明確に Si 1s ピークのシフトが観察された。抵抗率が 0.02 $\Omega\text{cm}$ 、0.001 $\Omega\text{cm}$ 、0.002 $\Omega\text{cm}$  の順に、光電子取り出し角を変化させた場合の Si 1s ピークのシフト量が大きくなった。これらすべての試料において、光電子取り出し角が小さいほど（より界面に近いほど）、低束縛エネルギー側にシフトした。

これらの Si 1s ピークのシフトに関する結果は、バンド曲がりに対応していると考えられるとほぼ矛盾無く説明が可能である。観察されたピークシフトの方向は、バンドが界面に向かって上向きに曲がっていることに対応していると考えられる。ピークシフトの大きさは、基本的にドーパント濃度が高いほど大きいため、基板のドーパント濃度の違いによるバンド曲がりの急峻さに対応しているものと思われる。

しかしながら、抵抗率が 0.001 $\Omega\text{cm}$  と 0.002 $\Omega\text{cm}$  の違いを見てみると、0.002 $\Omega\text{cm}$  ではドーパント濃度が低いにも関わらず、明らかに 0.001 $\Omega\text{cm}$  よりバンドの曲がり急峻である。この要因として、0.001 $\Omega\text{cm}$  の基板における As の脱離が考えられる。測定した Si(111) 基板はすべて清浄表面を作製するために、 $\sim 1250^\circ\text{C}$  フラッシュアニールを繰り返している。ドーパントの中でも特に As は高温で拡散しやすく、1~2 回のフラッシュアニールによって表面近傍の As 濃度は一桁近く、低下してしまうことが知られている。As 濃度の低下による抵抗率の増大によって、バンド曲がりの急峻さが鈍ってしまったものと推測される。

以上の結果より、Si 1s 光電子ピークのシフトの方向とシフトの量は Si 基板の抵抗率と定性的に対応が取れており、HAXPES によるバンド曲がり評価手法の妥当性が示された。

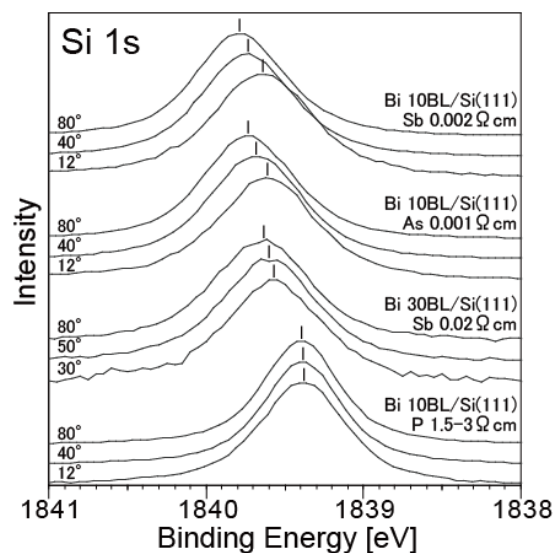


図 1. Bi/Si(111)の光電子取り出し角を変化させて測定した Si 1s スペクトル

参考文献：

- [1] 長尾忠昭ら、表面科学 **26**, 344 (2005).
- [2] S.Tanuma, C.J.Powell and D.R.Penn, *Surf. and Interface Anal.*, **21**, 165-176 (1993).