

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15184

研究課題名(和文)半導体デバイスにおけるバンドアライメントの精密評価技術の開発

研究課題名(英文)Development of spectroscopic evaluation of band alignment for semiconductor device

研究代表者

安野 聡 (Yasuno, Satoshi)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・産業利用・産学連携推進室・研究員

研究者番号：00767113

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では半導体のバンドギャップ励起による表面光起電力効果を応用したバンドアライメントの精密評価技術を硬X線光電子分光(HAXPES)をベースにして開発した。本評価技術を多層構造を持つSiなどの半導体デバイスへ適用させ、バンドアライメントが精密に評価できる事を実証した。その他、波長依存性によるバンドギャップ値の評価、ペロブスカイト太陽電池等における光劣現象による電子状態や化学結合状態の変化を捉える事にも成功し、本技術が半導体のみならず、光が関係する広範な材料、現象へ応用展開できる可能性のあることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本技術による精密なバンドアライメント評価は、各種半導体の諸特性(移動度、ショットキー、オーミックなど)とバンド構造との相関を明らかにして性能支配要因や特性発現のメカニズムの深い理解に繋げる事ができ、さらなる半導体分野の発展への貢献が期待できる。その他、バンドギャップ励起に付随した各種材料の物理的な変化を直接理解できるため、バンドギャップ励起により特性を発現する材料、例えば光触媒の励起時の電位分布やフォトリソミック材料の励起時における結合状態、光有機デバイスなど半導体以外の分野へ応用展開でき、本技術の適用範囲が広範に亘ることも期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed the band alignment evaluation for semiconductor device based on the hard X-ray photoelectron spectroscopy under the band gap excitation. We have successfully obtained the precise band alignment of various semiconductor devices by using of this technique. Also, we performed the band gap evaluation as a function of excitation wavelength and the observation of photodegradation of the perovskite solar cell and the oxide semiconductor materials. Thus we found that this technique can apply not only the band alignment evaluation of semiconductor, but also a variety of materials and phenomenon related to the photo excitation.

研究分野：量子ビーム

キーワード：バンドアライメント評価 硬X線光電子分光法 HAXPES

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

硬 X 線光電子分光(HAXPES, Hard X-ray Photoelectron spectroscopy)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]。このため数十~百 nm 程度までの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、これまでに実構造に近い半導体デバイスのバンド構造の評価に利用されている。一方で、HAXPES によるバンド構造の評価は有用であるものの、多くの半導体界面(表面)で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、その幅は半導体の材料やキャリア密度、デバイス構造に依存して大きく変化する(数 nm~数十  $\mu\text{m}$ )。HAXPES で検出できるのはせいぜい 50~100nm 程度であり、バンドベンディング幅がそれよりも大きい場合は、基準となるポテンシャル(バンドがフラットな位置)が不明なため、半導体層自体のキャリア密度から計算によって求めたフェルミ位置で仮定をする必要があり、誤差を伴う結果となってしまふ可能性がある(図 1)。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(ポテンシャル)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。

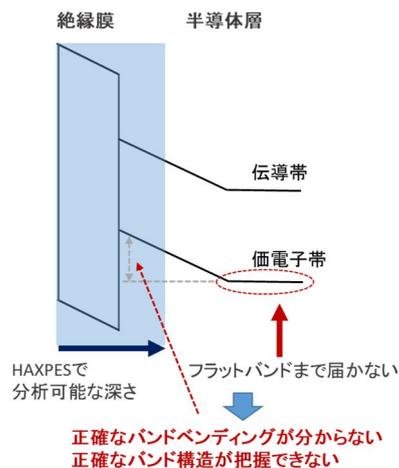


図 1. 研究背景

### 2. 研究の目的

上記のような状況から、本研究では実デバイス構造において正確なバンド構造を導き出すため、HAXPES をベースとしたバンドベンディング、バンドオフセットの定量的評価技術の開発を行ってきた。具体的には HAXPES と表面光起電力(SPV, Surface photo-voltage)を組み合わせることで電子状態評価を行うものである。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事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。これにより通常は検出する事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。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。

### 3. 研究の方法

本装置を用いた実験は、SPring-8 BL46XU に設置される 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[2]を用いて実施した。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  $\mu\text{m}$  程度、鉛直方向で 20  $\mu\text{m}$  程度である。入射角度は試料表面から 10 $^\circ$ 、出射角 15~80 $^\circ$  にてパスエネルギー 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。バンドギャップ光励起を行うため、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ている。また、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。

### 4. 研究成果

#### (1) p 型 GaN の表面バンドベンディング評価

p 型 GaN におけるバンドギャップ光照射下の結果を以下に示す。本評価には Si 基板上に p 型 GaN (200 nm)/AlGaIn/undoped GaN/ buffer layer を MOCVD により成膜したものをを用いた。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<sub>3/2</sub> スペクトルの測定結果を図 2(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される。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 2(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。

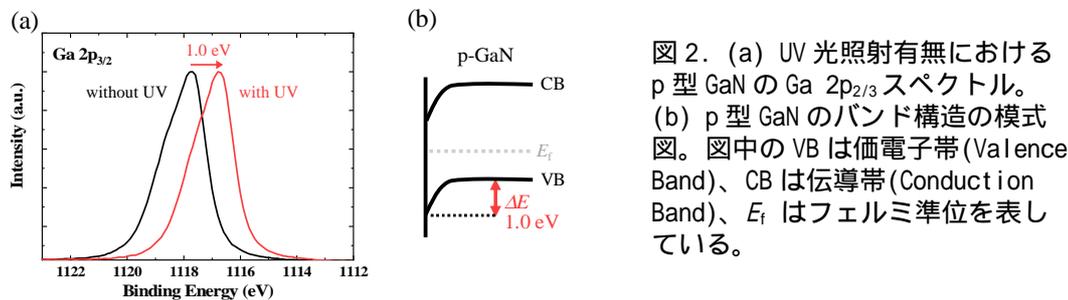


図 2. (a) UV 光照射有無における p 型 GaN の Ga 2p<sub>2/3</sub> スペクトル。(b) p 型 GaN のバンド構造の模式図。図中の VB は価電子帯 (Valence Band)、CB は伝導帯 (Conduction Band)、E<sub>f</sub> はフェルミ準位を表している。

### (2) SiO<sub>2</sub>/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)のバンド構造評価の検討結果を以下に示す。試料は熱酸化により膜厚 10 nm の SiO<sub>2</sub> を形成した SiO<sub>2</sub>(10 nm)/p 型 Si 基を評価対象とした。図 3(a)には、バンドギャップ照射(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、SiO<sub>2</sub>/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 SiO<sub>2</sub> 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 3(b)に示す。これより SiO<sub>2</sub>/p 型 Si 基板の価電子帯オフセット(ΔE<sub>v</sub>)を以下の式(1)から見積もったところ [3]、ΔE<sub>v</sub> 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 [4,5] を勘案して得られた SiO<sub>2</sub>/p 型 Si のバンド構造全体(伝導帯オフセット(ΔE<sub>c</sub>)を含む)の結果を図 3(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におけるバンド構造評価に成功した。

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

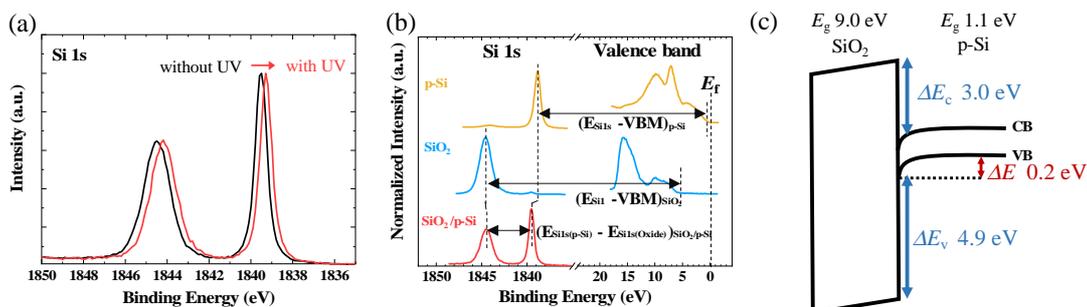


図 3. (a) UV 光照射有無における SiO<sub>2</sub>(10 nm)/p 型 Si 基板の Si 1s スペクトル (b) SiO<sub>2</sub>/p 型 Si 基板、p 型 Si 基板、SiO<sub>2</sub> の Si 1s スペクトル及び価電子帯スペクトル。図中の VBM は価電子帯端 (Valence Band Maximum) を表している。(c) SiO<sub>2</sub>/p 型 Si 基板のバンド構造の模式図

### (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 4(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との差分をプロットしたものを図 4(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) [6] に近い 3.18 ~ 3.26 eV 程度と見積もられた。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。

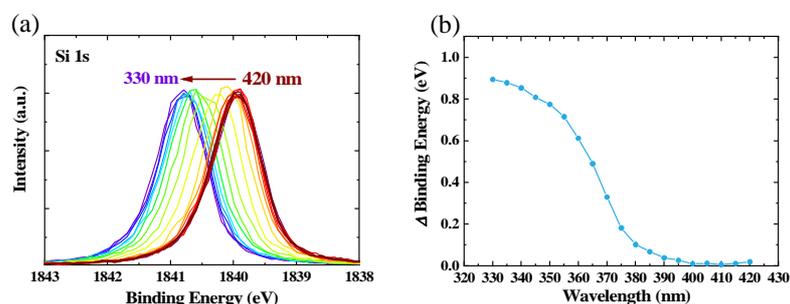


図4. 4H-SiC 基板の UV 光波長依存性評価結果  
 (a) Si 1s スペクトル、(b) Si 1s ピークシフトの差分結果

#### (4) まとめ

本研究により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事に成功した。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、集光等について最適化の検討を進め、さらなる半導体デバイス分野の技術進展への貢献や HAXPES の利用者と適用分野の拡大に繋げていきたいと考えている。

#### <引用文献>

- [1] K. Kobayashi : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **601** (2009) 32-47.
- [2] S. Yasuno, H. Oji, T. Koganezawa, T. Watanabe : *AIP Proceedings of SRI 2015* **1741** (2016) 030020.
- [3] R. W. Grant, E. A. Kraut, S. P. Kowalczyk and J. R. Waldrop : *J. Vac. Sci. Technol. B* **1** (1983) 320-327.
- [4] S. Miyazaki : *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001) 2212-2216.
- [5] S. M. Sze : *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981) 3rd ed. p.790.
- [6] T. Kimoto, and J. A. Cooper : *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: growth, characterization, devices and applications* (John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 安野 聡	4. 巻 26
2. 論文標題 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	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SPring-8/SACLA 利用者情報	6. 最初と最後の頁 22-28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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 <a href="https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=38775">https://user.spring8.or.jp/sp8info/?p=38775</a>
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------