

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630297

研究課題名(和文)ケルビンフォース顕微鏡によるナノスケール半導体キャリア濃度分布の定量

研究課題名(英文)Carrier density estimation for semiconductors by using Kelvin force microscopy

研究代表者

有田 誠 (Arita, Makoto)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：30284540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：不純物ドーピングSiとSiドーピングGa₂O₃の仕事関数とそれらのキャリア密度との関係を、走査プローブ顕微鏡の一種であるケルビンフォース顕微鏡(KFM)を用いて調査した。KFMにより観察される仕事関数はキャリア密度から理論的に予想されるバルクフェルミレベルに表面準位の電荷によるバンド曲りの影響が重畳していることが、ドナー的性質とアクセプタ的性質の2種類の表面準位を仮定したモデルの計算により示唆された。また、比較的小さなキャリア密度においてはバンド曲りの影響は小さく、KFMにより測定される仕事関数よりキャリア密度とキャリア種を同時に評価できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：The workfunction change in doped Si and Si-doped Ga₂O₃ was examined using Kelvin force microscopy (KFM). Experimental data can be reproduced by model calculations using an appropriate surface-state density composed of the donor- and acceptor-like gap states. These results indicate that no appreciable surface-band bending occurs for relatively low doping concentrations while the bending becomes prominent and the surface Fermi-level is eventually pinned in the midgap region as the concentration increases. It is suggested that carrier density analysis using KFM may be a powerful tool for evaluating device structure having different carrier density areas on the surface.

研究分野：表面科学・薄膜工学

キーワード：走査プローブ顕微鏡 ケルビンフォース顕微鏡 半導体 キャリア密度 仕事関数

1. 研究開始当初の背景

近年の半導体デバイスの高機能・高密度化に伴い、ドーピング状態の高分解能観察が求められている。また、現在開発が進んでいるワイドバンドギャップ半導体を用いたデバイスにおいては、従来よりも低濃度領域のドーピング制御が求められる可能性があり、より広い範囲のキャリア密度に対応した分析手法の確立が望まれる。

現在主に用いられている分析法として、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一種である走査型容量顕微鏡 SCM や走査型広がり抵抗顕微鏡 SSRM が挙げられる(表1)。SCM は探針と試料間に生じる容量を検知するもので、絶対値としての測定は難しいが参照試料により $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の領域でキャリア密度を測定できると言われている。一方、探針から電流を流しその広がり抵抗よりキャリア密度を見積もる SSRM では、高分解能測定が可能である反面、探針による試料表面の破壊が問題である。SSRM では $10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度のキャリア密度における測定報告があるが、この手法では n 型/p 型の判定はできない。

ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) は SPM にケルビン法を融合し、試料の仕事関数を空間分解能を持って測定する手法である。半導体の仕事関数は、ドーピング量によって決まるキャリア密度と n 型/p 型のキャリア種によりそのフェルミレベルがバンドギャップ内で変化するため、KFM では原理的に、半導体のキャリア密度とキャリア種を最も直接的に検知できる手法と言える。しかし、KFM によるキャリア密度分布の 2 次元コントラスト像は得られても、その定量性については、理論的に予想される仕事関数とは異なり正確なキャリア密度の評価は不可能であるといわれてきた。

表1 各種 SPM 分析法の特徴

	SCM	SSRM	KFM
Signal detected	dC/dV	Electric Resistance	Surface potential
Distinguishable n-type from p-type?	○ Yes	△ No	○ Yes
Resolution in measured surface	20 nm	3 nm	20 nm
Structure requirement and/or damage by test	△ MOS structure	△ destructive to surface (=10nm)	○ None
Available range of carrier density	$10^{16} \sim 10^{18}$	$10^{15} \sim 10^{19}$	○ (Theoretically $10^0 \sim 10^{21}$)

2. 研究の目的

研究代表者はこれまで、SPM を用いた各種半導体デバイス評価に関連した研究を行い、Si ウェーハの仕事関数が比較的低ドーピング濃度のある領域においては、そのキャリア密度に理論的に合致して観察されることを見出した。このことは、限られた範囲ではあるかもしれないが今まで定説であった KFM の定量性の無さを覆す結果であり、非破壊で n 型/p 型の判定と同時にキャリア密度を直接的に絶対値測定できる優れた手法となる可能性を示すものと考えられた。

そこで本研究では、最も一般的な半導体材料としてまず Si を選定し、様々なキャリア密

度のウェーハについて系統的に KFM 測定を行うことで、KFM 法によるキャリア密度評価の可能性とその適用範囲について検証を行った。測定には、従来型の PtIr コートされた探針および、フラットヘッド型アモルファスカーボン探針を用いた。いくつかの Si 試料については、測定される仕事関数の温度依存性についても検証を行った。続いてワイドバンドギャップ半導体デバイスへの KFM によるキャリア密度評価適用の試みとして、酸化物半導体である Si をドーブした Ga_2O_3 薄膜に対して仕事関数の測定を行い、その可能性について検討した。

3. 研究の方法

広範囲に亘るキャリア密度を持った n 型および p 型の Si ウェーハを複数準備して KFM による仕事関数測定を系統的に実施し、KFM 法によるキャリア密度評価の可能性および適用範囲について調査を行った。評価したウェーハのキャリア密度は、p 型については 10^{12} cm^{-3} 台 (抵抗率 $10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台) から 10^{19} cm^{-3} 台 (抵抗率 $10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台)、n 型については 10^{10} cm^{-3} 台 (抵抗率 $10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台) から 10^{19} cm^{-3} 台 (抵抗率 $10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台) とし、フェルミ準位が Si のバンドギャップ内全体をカバーするようにした。

図1は KFM 装置のブロックダイアグラムである。原子間力顕微鏡としての形状測定機構に、試料-探針間の静電気力を検知する AC+DC 電圧印加回路とロックインアンプによるシステムで構成されている。測定には、九州大学クリーン実験ステーション所有の Agilent 社製 SPM5400 走査型プローブ顕微鏡を使用した。探針として使用したのは従来型の Nano world 社製 PtIr コート付き探針 EFM 型、および Nano tools 社製のアモルファスカーボン製探針 CDR 型を用いた。なお、後者は先端が円盤状の平面になっており、先端ディスク径は 20 nm~130 nm のものを用いた。いくつかの Si 試料については、フェルミ準位の温度による変化についても検証を行った。ヒータを埋設した自作の試料ステージを用い、約 300K~350K の範囲において仕事関数の測定を行った。

ワイドバンドギャップ半導体デバイスの評価として、本研究では、キャリア濃度の異なる Si をドーブした Ga_2O_3 薄膜の仕事関数

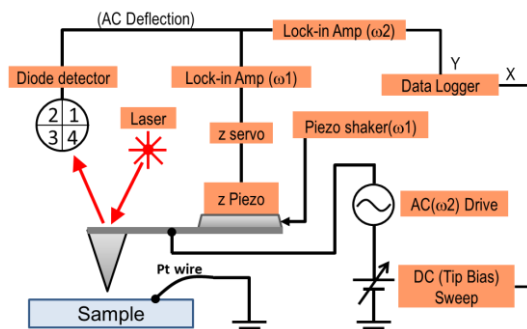


図1 KFM のブロックダイアグラム [1]

測定を行った。試料はPLD法によって作製された薄膜で、ターゲット中のSiのドーピング量0~0.7wt%に対して、n型のキャリア密度 $10^{15} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の数種類の試料を準備した。各試料に対してKFMによる仕事関数測定をCDR型探針を用いて行い、キャリア密度との関係について調査した。

4. 研究成果

図2(c, d)中のプロットは様々なドーピング濃度のn型およびp型SiをKFMにより測定して得られた表面電位を用いて見積もった仕事関数である[1]。それぞれアモルファス高密度カーボン製、PtIrコート探針による結果で、比較的低キャリア密度のSi ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$)においては、観測された仕事関数とキャリア密度は以下の式(1)に示す理論的な関係を反映していることが分かった。

$$E_F = E_i + kT \ln \frac{n}{n_i}, \quad E_F = E_i - kT \ln \frac{p}{n_i} \quad \text{----(1)}$$

ここで、 E_F はフェルミ準位、 E_i は真性フェルミ準位、 n, p はそれぞれn型p型のキャリア密度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。一方、比較的高いキャリア密度では、n型p型いずれも理論的な関係から逸れて、その仕事関数は真性フェルミ準位に近づいて行く傾向が確認された。また、この挙動は、試料表面におけるバンドギャップ中に2種の異なる性質を持った表面準位を仮定し、それぞれの電荷によるバンド曲りを考慮するこ

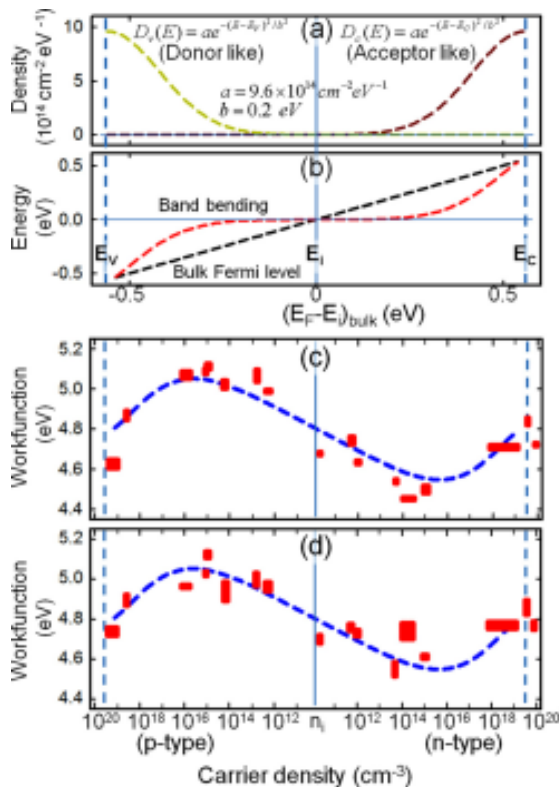


図2 Si表面における表面準位密度(a)とバンド曲り(b)、およびKFMにより観察された仕事関数(c, d) [1]

とで説明できることが示された。すなわち、図2(a)に示すような伝導帯下端からバンドギャップ内へと広がるアクセプタ的性質を持つ表面準位(D_a)と価電子帯上端からバンドギャップ内へと広がるドナー的準位(D_d)を仮定し、これらの準位密度を簡単なガウス型関数として設定した上でそれぞれのバルクフェルミ準位における表面電荷 Q_{ss} を以下の式(2)のように見積った。

$$Q_{ss} = e \int_{E_v}^{E_c} [1 - F(E)] D_a(E) dE - e \int_{E_v}^{E_c} F(E) D_d(E) dE \quad \text{----(2)}$$

この表面電荷によるバンド曲りは、図2(b)の赤色破線のようになり、合成された試料表面における見かけの仕事関数として図2(c, d)中の青色破線のように実験結果を良く再現することが示された。以上の事より、比較的低いドーピング濃度に限れば、KFMによりSiのキャリア密度とn型/p型の判定を行うことが可能であると考えられる。さらに、キャリア密度が比較的高い領域においても、その仕事関数とキャリア密度の関係を把握できればKFMによる定量測定が可能と考えられる。

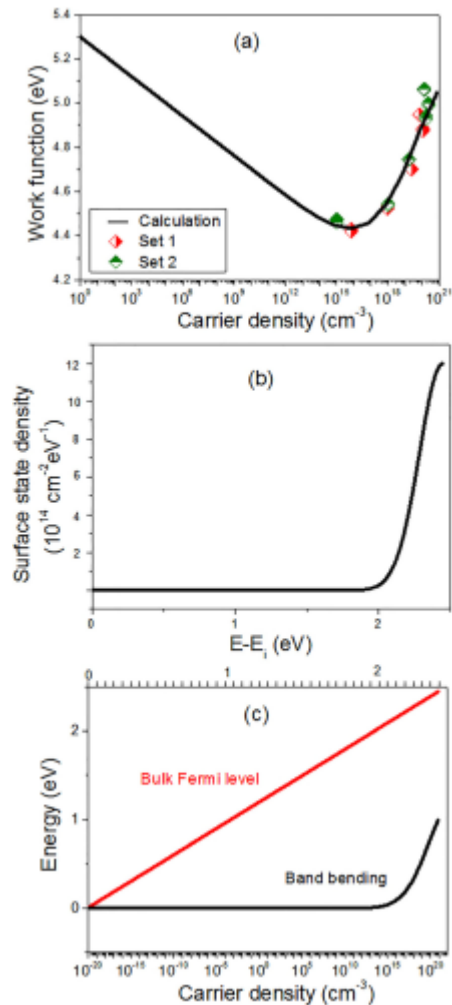


図3 SiドーピングGa₂O₃薄膜においてKFMにより観察された仕事関数(a)、アクセプタ的 surface 準位密度(b)、およびバンド曲り(c) [2]

また、上記の結果より KFM による直接的なキャリア密度評価が可能とされた比較的低いキャリア密度を持った p 型約 $6 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ および約 $6 \sim 7 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ 、n 型約 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ および約 $1 \sim 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ の 4 種の Si 試料について、約 300 K ~ 350 K の温度範囲において KFM により仕事関数を測定した。その結果より、測定を行った試料については式 (1) に示される温度特性を反映していることが確認された。

図 3 (a) はワイドバンドギャップ半導体である Si ドープ Ga_2O_3 薄膜の KFM による仕事関数測定結果である [2]。ドープ量を変化させるとともに n 型のキャリア密度が $10^{15} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ に亘る数種類の試料を作製し、測定を行った。この試料においては、低濃度および p 型の試料は準備できなかったが、測定を行った比較的高濃度の n 型試料において、Si の高濃度ドーピング試料に類似した結果を得た。Si の場合と同様に、図 3 (b) に示すような表面準位を仮定し、これによるバンド曲りを計算して (図 3 (c)) フィッティングを行うことで、図 3 (a) 中の実線のように実験データを良く再現できることが示された。

以上、本研究より、KFM により観察される半導体材料の表面電位および仕事関数は、そのバルクフェルミレベルと表面準位の電荷によるバンド曲りの両者を反映したものとなっており、キャリア密度が比較的小さい領域においてはバンド曲りの影響は小さく直接的にキャリア密度とキャリア種を求めることが可能であると予想される。一方、高キャリア密度領域においても、そのバンド曲りの挙動を把握できていれば、KFM によるキャリア密度評価に可能性があることが示唆された。

<引用文献>

[1] Makoto Arita, Kazuhisa Torigoe, Takashi Yamauchi, Takashi Nagaoka, Toru Aiso, Yasuhisa Yamashita, Teruaki Motooka, Surface band-bending and Fermi-level pinning in doped Si observed by Kelvin force microscopy, *Applied Physics Letters*, **104**, 132103, 2014.

[2] Fabi Zhang, Makoto Arita, Xu Wang, Zhengwai Chen, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Teruaki Motooka, "Toward controlling the carrier density of Si doped Ga_2O_3 films by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, **109**, 102105, 2016.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Fabi Zhang, Makoto Arita, Xu Wang,

Zhengwai Chen, Katsuhiko Saito, Tooru Tanaka, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Teruaki Motooka, "Toward controlling the carrier density of Si doped Ga_2O_3 films by pulsed laser deposition", *Applied Physics Letters*, **109**, 102105, 2016 査読有, DOI: 10.1063/1.4962463

[学会発表] (計 9 件)

① 有田 誠. 「ケルビンフォース顕微鏡 (KFM) による半導体および酸化物の表面電位観察」, 応用物理学会関西支部セミナー「表面・界面の顕微分析セミナー」, 2017 年 03 月 24 日, 大阪大学

② Makoto ARITA. "Surface potential measurement and carrier density estimation for semiconductors by using Kelvin force microscopy", 2017 International Symposium on Advanced Materials and Optoelectronics, Mar. 6 2017, Saga University

③ 有田 誠, 山内貴志, 鳥越和尚, 土渕香織, 栗野由紀子, 本岡輝昭, 池田 晃裕, 浅野 種正, 高橋和敏, 郭其新. 「九州大学「クリーン実験ステーション」」, 第 10 回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会, 2016 年 08 月 03 日, サンメッセ鳥栖

④ 有田 誠. 「半導体薄膜の光電気化学実験とケルビンフォース顕微鏡 (KFM) による解析例」, 「農業・漁業・食品・エネルギー・環境分野における先端研究施設の利用」に関する研究会, 2015 年 11 月 06 日, 九州シンクロトロン光研究センター

⑤ 安徳 新之介, 長岡 孝, 有田 誠, 堀田善治, 山内 貴志, 本岡 輝昭. 「ZnS/ZnMgO 構造の作製と KFM 測定による界面バンド構造解析」, 2015 年日本金属学会秋期 (第 157 回) 講演大会, 2015 年 09 月 16 日, 九州大学

⑥ Makoto ARITA. "Photoinduced surface potential change of TiO_2 thin films observed by Kelvin force microscopy", 2015 International Symposium on Advanced Materials and Optoelectronics, Jan. 27 2015, Saga University

⑦ 有田 誠, 山内貴志. 「文部科学省先端研究基盤共用事業の紹介と利用例「走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による材料評価例」」, 26th Tungsten Molybdenum Seminar of JTMIA, 2014 年 11 月 14 日, 笹川記念

会館

- ⑧ 金子 雅英, 有田 誠, 堀田 善治, 山内 貴志, 本岡 輝昭, 齊藤 勝彦, 郭 其新.
「ケルビンプローブフォース顕微鏡を用いた酸化チタン系光触媒薄膜の光応答その場観察」, 日本金属学会 2014 年秋期講演大会, 2014 年 09 月 24 日, 名古屋大学
- ⑨ 有田 誠, 山内 貴志, 本岡 輝昭, 齊藤勝彦, 郭其新. 「ケルビンフォース顕微鏡を用いた材料評価～新機能デバイス創出を目指して～」, 九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 2014 年 08 月 05 日, 九州シンクロトロン光研究センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 誠 (ARITA, Makoto)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号: 30284540

(2) 連携研究者

本岡 輝昭 (MOTOOKA, Teruaki)
九州大学・工学研究院・教授
研究者番号: 50219979

山内 貴志 (YAMAUCHI, Takashi)
研究者番号: 70419620
九州大学・工学研究院・学術研究員

波多野 睦子 (HATAN0, Mutsuko)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号: 004717007