

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：82645

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05068

研究課題名(和文) X線を用いた分析の帯電補償に関わる厚膜Si酸化膜中の励起電子の輸送機構の研究

研究課題名(英文) Study on excited-electron transport through Si oxide thick films relating with charge-up compensation during XPS measurement

研究代表者

廣瀬 和之 (HIROSE, KAZUYUKI)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授

研究者番号：00280553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、X線照射によって励起された電子の平均自由行程より膜厚が大きい“厚い絶縁体”薄膜において自己帯電補償が起きるか否かを明らかにすることである。Si基板上に膜厚0.5～3.0 μmのSi酸化膜を成膜し、X線を試料に照射して、Si 2p光電子スペクトルのピークエネルギーから導出するSi酸化膜表面電位とSi酸化膜を流れる基板電流を同時に測定した後に、それらの値から、SiO₂/Si構造の結合容量理論を用いてSi酸化膜の抵抗値を求めた。その結果、Si基板中で励起されSiO₂薄膜に注入された電子が伝導帯下端を流れるという輸送機構を通して自己帯電補償が起きていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

X線が照射された際に発生する絶縁体薄膜表面の帯電は、XPS測定などの分光分析の妨げとなっているが、その条件やメカニズムは十分には解明されていない。本研究では、X線が絶縁体薄膜を支える導体基板に達するものの、X線照射によって励起された電子の平均自由行程より膜厚が大きい条件で、これまでに知られていなかった新たな表面帯電を緩和する現象が起きることを明らかにした学術的意義がある。さらに、X線照射時の絶縁体薄膜の抵抗値を求めるユニークな手法を考案して、そのメカニズムを考察することに優れた独自性がある。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify whether self-charge-up compensation occurs in a "thick-insulator" thin film whose thickness is larger than the mean free path of electrons excited by X-ray irradiation. A Si oxide film with a thickness of 0.5 to 3.0 μm was thermally formed on a Si substrate, the sample was irradiated with X-rays, and the peak energy of the Si 2p photoelectron spectrum and the substrate current were measured simultaneously. The resistance of the film was calculated by using the coupling capacitance theory for the SiO₂/Si structure. As a result, it is suggested that the self-charge-up compensation occurs through the transport mechanism in which the electrons excited in the Si substrate and injected into the SiO₂ thin film flow at the bottom of the conduction band.

研究分野：応用物理，薄膜表面物理

キーワード：絶縁体薄膜 帯電補償 表面電位 X線光電子分光 励起電子 電子輸送 SiO₂/Si

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

CMOS 集積回路の研究開発においてみられるように、各種デバイスの熾烈な開発競争の中で、デバイスを構成する種々の薄膜を評価する物理分析の重要性が増している。X 線光電子分光法 (XPS) は、その中でも元素分析や化学結合状態分析等のできる強力な手法であることから広く利用されている。研究代表者はこれまでに MOSFET のゲート Si 酸化膜/Si 界面の研究に XPS を適用し、Si 酸化膜トラップ、バンドオフセット、誘電率、界面遷移層の構造など従来 XPS では得られていなかった情報を抽出できることを実証してきた (廣瀬, 服部, 応用物理, 80(11), 942, 2011; K. Hirose, et. al., Prog. Surf. Sci., 82, pp.3-54, 2007)。

このような研究を続ける中で、研究代表者は XPS 測定で根本的な課題であった測定の際の表面帯電の新たな補償現象を見いだした。Si(100)面上に膜厚 $1\mu\text{m}$ の Si 酸化膜を熱酸化で形成した試料を各種の条件 (X 線エネルギーと侵入角度がパラメータ) で XPS 測定をした際、X 線の進入長 R_D が膜厚 t_{ox} より大きい条件では、これまでの常識に反して表面帯電を抑制する新たな補償現象があることが示唆された。これまで XPS 測定では表面帯電は絶縁体を含む薄膜の詳細な解析を妨げる本質的な問題であるにもかかわらず、測定中に電子線を照射するという技術的な解決策が広く認識されているだけで、解析に影響を与えるこの帯電補償については探求されていない。近年発表された論文 (J. Cazaux, J. Electron Spectroscopy and Rel. Phenom. 178/179, 357, 2010) では、電子の脱出深さ程度 ($\sim 10\text{nm}$) の“薄い絶縁体”薄膜については帯電補償の原理が理論的に示されているが、上述したような電子の脱出深さを遙かに超える $1\mu\text{m}$ という“厚い絶縁体”薄膜での帯電補償の有無を説明する理論はない。

2. 研究の目的

本研究は、このような表面帯電補償現象を様々な膜厚の SiO_2 を Si 基板上に形成した試料を用いて解明する。具体的には、微弱な X 線源と高感度・高分解能の光電子検出器を特徴とする XPS 装置を利用して研究代表者が生み出した XPS 時間依存測定法 (K. Hirose, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 176, 46, 2010.) により表面電位の時間依存性を高精度に測定し、 SiO_2 膜表面の帯電の有無を明らかにする。さらに、同時に基板電流の時間依存測定を行い、X 線照射中の SiO_2 膜の抵抗値を求めることで、励起電子の SiO_2 膜中の輸送過程をモデル化して、新たに見出した帯電補償機構を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料:

対象とする絶縁膜試料として、p 型 Si 基板上に熱酸化によって成膜された SiO_2 薄膜とした。Si 基板の結晶方位は (100)、また基板抵抗率は $\leq 0.02\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、厚さは $525\pm 25\ \mu\text{m}$ のものを用いた。 SiO_2 膜厚は、Si 2p 光電子の平均自由行程 (数 $\sim 10\text{nm}$) より厚く、一般には表面帯電が起きると予想される $0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0\ \mu\text{m}$ のものを、また表面帯電が起きない参照として $0.001, 0.003\ \mu\text{m}$ のものを作製した。この内 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下はドライ酸化によって、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上はウェット酸化によって成膜した。(なお、 $0.001\ \mu\text{m}$ の熱酸化 SiO_2 膜は、東京都市大学の野平博司先生より頂いた。) 試料購入時は p 型 Si 基板の両面に等膜厚の熱酸化 SiO_2 膜が形成されているため、文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォームの東京大学 VDEC 拠点にある平行平板型 RIE 装置 (RIE-10NR) を利用して、裏面酸化膜を除去した。

(2) 測定:

XPS 装置 (Thermo ESCA220i_XL) で、準備した試料の SiO_2 に起因する Si 2p 光電子スペクトルと基板電流を測定した。

(3) 解析

SiO_2 に起因する Si 2p 光電子スペクトルと基板電流はどちらも表面帯電とは異なる電荷トラップ現象の影響で X 線照射直後から時間とともに変化するため、フィッティングをして外挿により時刻 0 秒の値を求めた。また、 SiO_2 表面電位は、各種 SiO_2 膜厚の SiO_2 に起因する Si 2p 光電子スペクトルのピークエネルギーを表面帯電のない参照値とした SiO_2 膜厚 $0.001, 0.003\ \mu\text{m}$ の SiO_2 に起因する Si 2p 光電子スペクトルのピークエネルギーとの差から求めた。

SiO_2 膜の抵抗値を算出するにあたり、 SiO_2 にかかる電圧 SiO_2 を流れる電流から求めた。前者は MOS キャパシタンスの理論から算出した。用いた試料の基板 Si は X 線照射前/後で空乏状態であり、 SiO_2 膜にかかる電圧 V_{ox} は、 SiO_2 表面電位 E_s から Si 空乏層にかかる電圧 ϕ_s を引くことで求めた。

4. 研究成果

SiO_2 表面にかかる電圧 V_{ox} については、図 1 に示すように“厚い絶縁体”の条件では約 $0.2\ \text{eV}$ 程度と表面帯電がほとんど発生しないということが分かった。一方で“非常に厚い絶縁体”の条件では SiO_2 にかかる電圧 V_{ox} が最大約 $1.5\ \text{eV}$ 程度にまで増加したことから表面帯電することが確認された。

SiO_2 を流れる電流 I_s については、図 2 に示すように“厚い絶縁体”の条件と“非常に厚い絶縁体”の条件では、どちらも膜厚に依存せずほぼ一定であることが分かった。

X 線照射中の SiO_2 の抵抗値については、図 3 に示すように“厚い絶縁体”と帯電する“非常に厚い絶縁体”では SiO_2 膜抵抗値の膜厚依存性が大きく異なることが分かった。また、“厚い絶

縁体”の抵抗値の膜厚に対する傾きは SiO₂ の抵抗値の膜厚に対する傾きにほぼ近い値となったことから、Si 基板で励起された電子が SiO₂ の伝導帯に注入されて、それらが表面まで伝導帯下端を輸送されるという電子輸送が起きているという図 4 に表す帯電補償機構モデルが得られた。そのため上述の 0.2 eV というわずかな表面電位の変化は、この電流による電圧ドロップが原因と考えられたことから、今後は SiO₂ の膜質を変えてこの電圧ドロップが変化するか否かを確かめる必要がある。

X 線が絶縁体薄膜を貫通し下地の導体基板まで到達すれば、絶縁体の膜厚 t_{ox} が X 線で導体基板中で励起された電子の平均自由行程 λ より薄い“非常に薄い絶縁体”では、励起された電子が絶縁体中に注入され、それら注入電子が絶縁体表面へ輸送されて表面帯電を相殺するという自己帯電補償モデルが提案されていた。しかしながら、X 線が導体基板まで到達していても、 t_{ox} が λ よりも厚い“厚い絶縁体”で表面帯電が補償されるか否かは不明であった。本研究を提案するまでの予備実験で、膜厚 1 μ m の Si 酸化膜を熱酸化で形成した SiO₂/Si 試料を各種の条件 (X 線エネルギーと侵入角度がパラメータ) で XPS 測定をした際、X 線の進入長が膜厚 t_{ox} より大きい条件では、これまでの常識に反して表面帯電を抑制する新たな補償現象があることを見だしていたことを踏まえて、本研究では“厚い絶縁体”の条件を満たす熱酸化 SiO₂ 膜を Si 基板上に形成し、XPS 測定で SiO₂ 膜表面の帯電の有無を評価し、さらに基板電流を同時に測定することで X 線照射中の SiO₂ 膜の抵抗値を測定した。その結果、膜厚を振った様々な試料に対する系統的な実験により“厚い絶縁体”で表面帯電補償が起こることを明らかにした。さらに、“厚い絶縁体”の表面帯電補償に関わる励起電子の絶縁体中の輸送機構モデルを提案した。

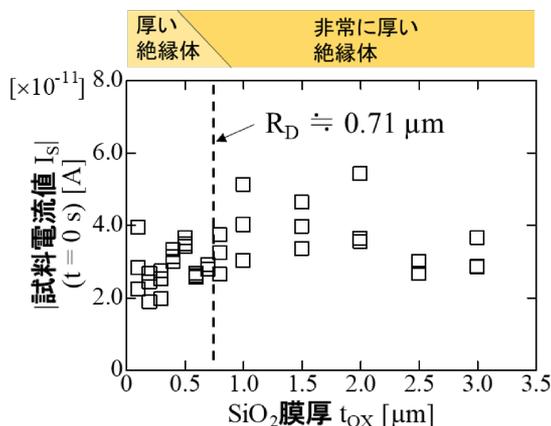


図 1 SiO₂ 膜に印加される電圧 V_{ox} の SiO₂ 膜厚依存性

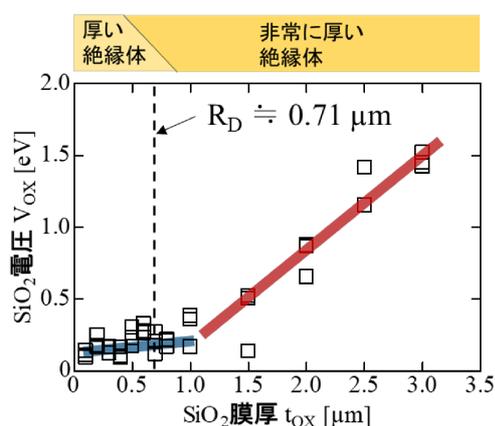


図 2 SiO₂ 膜を流れる試料電流 I_s の SiO₂ 膜厚依存性

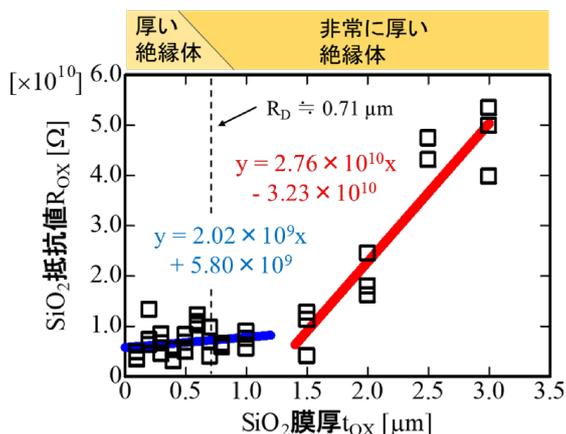


図 3 X 線照射中の SiO₂ 膜抵抗値 R_{ox} の SiO₂ 膜厚依存性

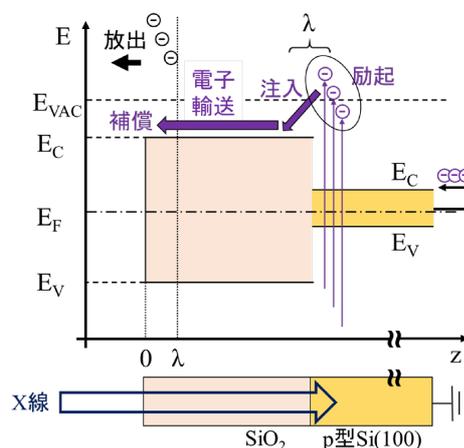


図 4 “厚い SiO₂ 膜”の帯電補償機構モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 K. Ushimaru, T. Harie, D. Kobayashi, T. Yamamoto, and K. Hirose
2. 発表標題 XPS study on film thickness dependence of surface charge-up and resistance of SiO ₂ films on Si
3. 学会等名 2019 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES -SCIENCE AND TECHNOLOGY- (IWDTF 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Hirose and D. Kobayashi
2. 発表標題 X-ray photoelectron spectroscopy study on SiO ₂ /Si interfaces of advanced MOSFETs
3. 学会等名 International Conference on Electronics, Communications and Networks (CECNet 2018), Bangkok (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Hirose and D. Kobayashi
2. 発表標題 X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on Reliability of Advanced MOSFETs
3. 学会等名 The 7th International Conference on Electronics, Communications and Networks (CECNET 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 牛丸晃太, 張江貴大, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之
2. 発表標題 絶縁体表面帯電の自己補償機構の解明に向けたプラズマ CVD SiO ₂ 膜に対する XPS による表面帯電評価
3. 学会等名 2018 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張江貴大, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之
2. 発表標題 X線照射によるSiO ₂ 表面帯電の自己補償機構の解明に向けた表面電位測定：表面放出電子数を一定に制御した場合
3. 学会等名 2017 第78回応用物理学会秋期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 張江貴大, 小林大輔, 山本知之, 廣瀬和之
2. 発表標題 X線照射によるSiO ₂ 表面帯電の自発的補償機構の解明に向けた試料電流測定
3. 学会等名 2017 第64回応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
連携研究者	小林 大輔 (KOBAYASHI Daisuke) (90415894)	国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・准教授 (82645)	
連携研究者	山本 知之 (YAMAMOTO Tomoyuki) (40298196)	早稲田大学・基幹理工学部・教授 (32689)	