

プラズマ酸化 a-Si:H の XPS による研究

鈴木佳子・畑中義式・島岡五朗

静岡大学電子工学研究所 〒432 浜松市城北 3-5-1

(1987年3月10日受理)

Studies of Plasma Oxidized Layer of a-Si:H Films by XPS

Yoshiko SUZUKI, Yoshinori HATANAKA and Goro SHIMAOKA

Research Institute of Electronics, Shizuoka University
3-5-1 Johoku, Hamamatsu 432

(Received March 10, 1987)

Oxidized films of hydrogenated amorphous silicon and crystalline silicon, formed anodically and cathodically in plasma process, were studied by XPS. The thickness of the *cathodic* oxide layer was less than a few nanometers, irrespective of oxidation time, and the oxides included some suboxides such as SiO_x ($x < 2$). Contrary to these, the thickness of the *anodic* oxide layer increased with increasing oxidation time and the oxide did not include any suboxide. A MIS type cell with such an anodically oxidized a-Si:H film showed good characteristics in both photocurrent and dark current.

1. ま え が き

a-Si:H を使った FET において、その特性と経時安定性は、ゲート絶縁膜の膜質と絶縁膜と a-Si:H との界面の状態に大きく依存することが明らかにされてきた。今後、FET の信頼性をさらに向上させるために、絶縁膜の形成方法やその条件によって著しく変化すると考えられている界面の構造、組成などを適確に解明する研究が急がれている。

すでに実用化されている a-Si:H を使った大部分の FET では、プラズマ CVD で堆積した窒化シリコン (SiN) をゲート絶縁膜に使っている。しかし、 Si_3N_4 は光学的禁制帯幅が約 5.1 eV で二酸化シリコン (SiO_2) の約 8 eV に比べて狭い。また、現状では物性に不明確な点が多いなどの問題がある。この結果として、二酸化シリコンを検討する必要性が高まり、シリコン酸化膜を低温で形成する研究が進められている¹⁻³⁾。これまでの研究によれば、従来の単結晶シリコン・MOSFET において高温熱酸化で作製した SiO_2 膜がすぐれた特性を示すのに対して低温で形成したシリコン酸化膜は、膜中や

界面の近傍にサブオキサイド⁴⁾ (SiO_x ($x < 2$)) が生成しやすく、これが膜の電気的特性を低下させる原因になると考えられている。高温に出来ない a-Si:H 膜を中心とした技術においては低温プロセスが不可欠であり、高温熱酸化に匹敵するシリコン酸化膜を低温で形成する方法の確立とその膜質、界面の物性に関する基礎的研究の重要性が高まっている。

本研究では、低温でかつドライプロセスによって素子を作製する一環として、プラズマ酸化法を用いて a-Si:H 薄膜及び単結晶シリコン (c-Si) 上に形成した酸化膜の評価を行った。酸化膜と半導体との界面近傍の組成、化学結合状態、膜の価電子帯領域の電子状態密度などを X 線光電子分光法 (XPS) で測定した。また、a-Si:H の酸化膜を使って作製した MIS ダイオードの電気的特性を測定し、薄いトンネル絶縁膜としての膜質や界面について基礎的評価を行った。

2. 実 験

Fig. 1 は a-Si:H 薄膜の堆積とプラズマ酸化を行った装置の概略図である。a-Si:H 薄膜の堆積には SiH_4 ガスを使った。高周波電力 (13.56 MHz) は容量性結合によって供給され、対向電極間にグロー放電を生

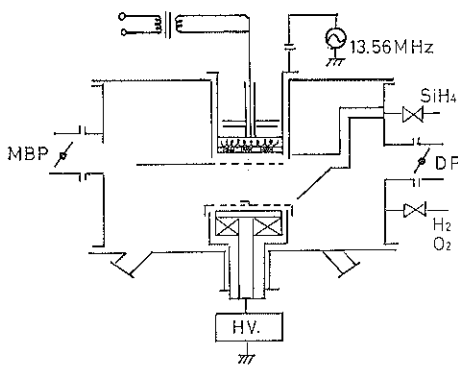


Fig. 1 Schematic drawing of the glow discharge deposition and plasma oxidation chamber in the a-Si : H film growth.

Table 1 Plasma oxidation conditions of the a-Si : H film and Si wafer.

	Cathodic	Anodic
rf power	5 W	10 W
O ₂ pressure	0.1 Torr	0.1 Torr
Temperature	250°C	250°C
Fabrication time	120 min	30, 120 min

じさせる。基板は高周波が印加される電極に取り付けられるので、堆積中においては基板が負に帯電し、得られる膜はカソードタイプの膜である。プラズマ酸化は、Fig. 1 に示す基板取り付け位置に a-Si : H 薄膜または c-Si をセットし、チャンパーに酸素ガスを導入して高周波グロー放電プラズマによって酸化する陰極酸化と対向電極に負の直流バイアス印加する陽極酸化の二方法に依った。酸化の条件を Table 1 に示す。

XPS の測定は Mg K α 線 (ULVAC-PHI 5100 ESCA System) を用いて行った。酸化膜の膜厚 (d) と界面近傍

は試料表面を傾斜させて、光電子の検出角度 (θ) を変化させる角度分解法によって測定した。この方法で表面が厚さ d の酸化膜で被われている場合の被膜下地と酸化膜とのピーク強度の減衰比、ピーク強度の検出角度依存性から酸化膜の厚さ d を見積ることができる^{5,6)}。本研究では SiO₂ の Si 2p 光電子の脱出距離 (λ Si 2p) は約 3.0 nm と見積られた。

3. 実験結果及び検討

3.1 プラズマ陰極酸化

Fig. 2 は化学エッチングして得られた c-Si(100), n 型, 比抵抗 10 Ω cm の清浄表面とこれを乾燥酸素雰囲気中で 900°C, 30 分間熱酸化して形成したシリコン酸化膜 (15 nm) の Si 2p と O 1s 準位の XPS スペクトルである。c-Si のスペクトルの半値幅 (FWHM) は 1.3 eV, ピークエネルギーが 99.4 eV で Si 元素を示すものである。酸化によって FWHM が 1.7 eV に広がり、ピークが 4.4 eV 高結合エネルギー側にシフトして、103.8 eV を示した。この化学シフトから酸化膜が、SiO₂ であることがわかる。O 1s 準位のスペクトルも FWHM=1.5 eV, ピークエネルギー=533 eV で SiO₂ とよく一致した。本研究では、Fig. 2 に示したスペクトルを Si 2p 及び O 1s 準位の基準スペクトルとしてサブオキシドの検討に使った。

Fig. 3 は陰極酸化した a-Si : H 薄膜と c-Si 表面の Si 2p と O 1s スペクトルを光電子の検出角度 (θ) を変えて測定した結果である。Si 2p スペクトルにはエネルギーの異なる二つのピークがみられる。低結合エネルギー (99.4 eV) 側のピークは Si と、高結合エネルギー (103.8 eV) 側のピークは SiO₂ とよく一致した。また、二つのピーク強度が検出角度依存性を示した。この結果は、酸化膜が a-Si : H 薄膜, c-Si の表面に一樣な厚さで形成

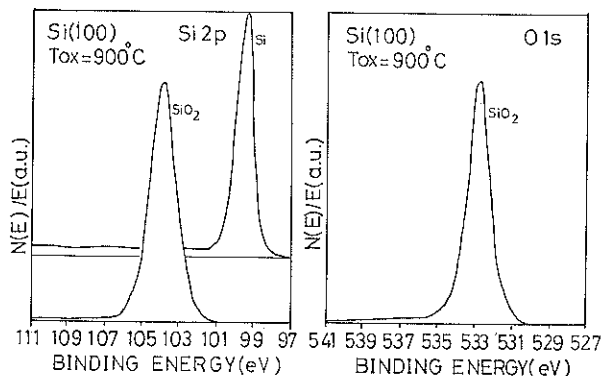


Fig. 2 XPS spectra obtained from chemically etched silicon and from SiO₂ grown by thermal oxidation of crystal Si.

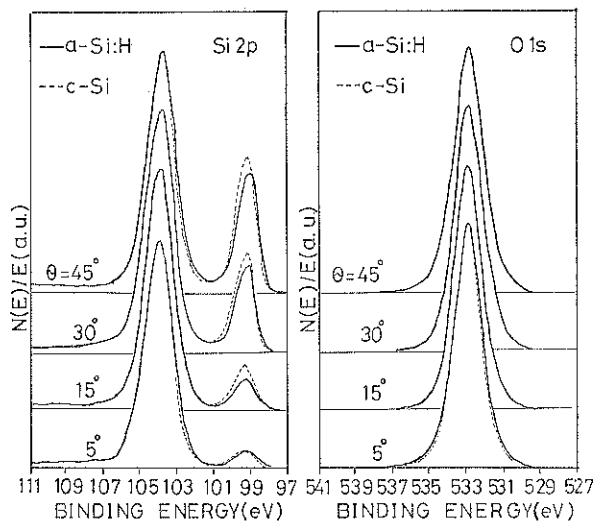


Fig. 3 Si 2p and O 1s XPS spectra for cathodically oxidized layers of a-Si:H and c-Si. Parameters are detection angles (θ).

されていることを示すものと考えられる。Fig. 3 のスペクトルから見積った膜厚は約 1.3 nm であり、c-Si 酸化膜表面を RHEED で観察すると下地の c-Si による菊地バンドが観察されたことから表面の酸化膜は非常に薄いことが推測される。陰極酸化法では、酸化時間を長くしてもこれ以上の膜厚を得ることは難しかった。また、検出角度が大きくなると Si と SiO_2 に帰属されるピーク間の谷の高さが上昇する傾向がみられ、Si のピークから約 1~3 eV 高エネルギー側にピークを持つサブオキシド^{4,9)}の存在が推測される。これを検証するために、Fig. 3 のスペクトルから Fig. 2 のスペクトルを差し引く方法を用いたが、ここではサブオキシドに相当する明瞭な差はみられなかった。しかし、バックグラウンド処理したスペクトルでも谷の上昇がみられることからごくわずかなサブオキシドが存在するものと考えられる。これに対する O 1s スペクトルは、ピークエネルギーが SiO_2 の O 1s とよく一致し、FWHM が 0.2 eV 程度広がったものの単一ピークを持ったスペクトルの形状を示す。また、角度による変化がみられない。

サブオキシドについては、その種類と存在領域、単結晶では結晶面方位との関係などが XPS を使って研究され、特に低温ではその生成が著しいことも報告されている^{4,9)}。しかし、サブオキシドが実際の素子特性にどう関係するかという点については余り研究されていないようである。

3.2 プラズマ陽極酸化膜

絶縁膜に必要な膜厚を広い範囲で制御するために、酸化速度が速いとされている陽極酸化法を使って酸化膜の

形成を行った。Fig. 4 は陽極酸化を 120 分間行った a-Si:H 薄膜と c-Si の表面の Si 2p と O 1s スペクトルを角度を 90° で測定した結果である。Si 2p スペクトルには Si によるピークはみられない。従ってこのスペクトルから膜厚を見積ることが出来ないため、AES による深さ方向分析で見積ったところ約 13.5 nm であった。Fig. 4 のスペクトルはいずれも SiO_2 とよく一致し、サブオキシドに相当するピークがみられない。この Si 2p と O 1s スペクトルの強度から求めた検出深さ内の酸化膜の組成比は化学量論的組成 ($\text{O/Si}=2$) にきわめて近い値 ($\text{O/Si}=2.0_5$) であった。この値もサブオキシドが存在しないことを示していると考えられる。なお、この場合の Si 2p と O 1s スペクトルの相対感度係数 ($F_{1s}=1$) は、それぞれ 0.27, 0.66 である⁷⁾。Fig. 4 にみられるように、120 分間のプラズマ陽極酸化で得られた酸化膜は、検出深さ内の膜中にサブオキシドが存在しないことがわかった。しかし、Fig. 4 から界面近傍を推測することはできない。角度分解法を使って表面と内部を同時に観測するために薄い膜を形成し、サブオキシドについて検討した。

Fig. 5 は酸化時間 30 分で形成された膜の Si 2p と O 1s スペクトルを角度分解法で測定した結果である。角度が大きいと Si によるピークが現われ、角度依存性がみられる。陽極酸化によっても酸化膜が表面に一樣な厚さで形成されたと考えられる。Fig. 5 のスペクトルから見積った膜厚は約 3.0 nm で、AES による値は約 3.7 nm であった。c-Si 酸化膜表面を RHEED で観察したところ下地の c-Si による菊地バンドがかすかに観察さ

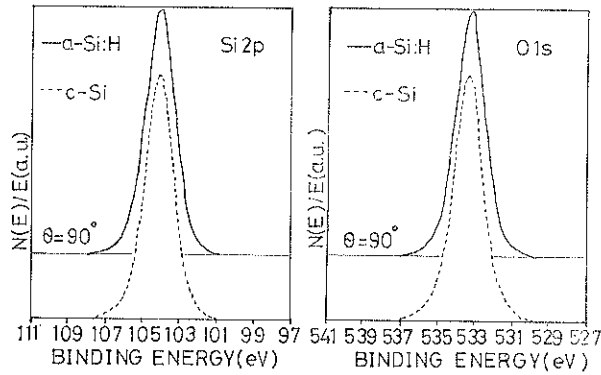


Fig. 4 Si 2p and O 1s XPS spectra for anodically oxidized layers of a-Si:H and c-Si. Oxidation time is 120 min.

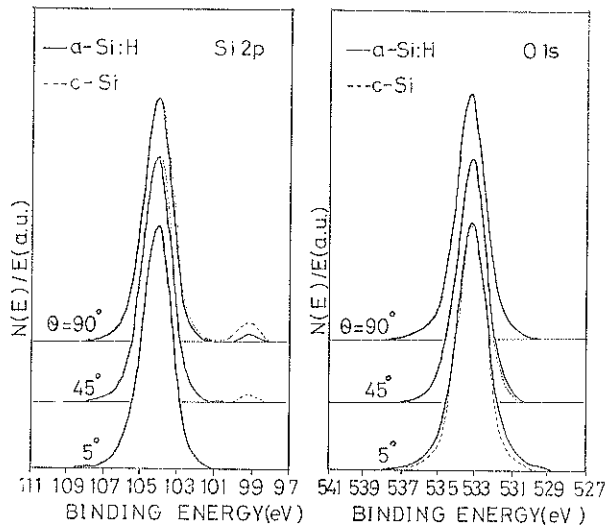


Fig. 5 Si 2p and O 1s XPS spectra for anodically oxidized layers of a-Si:H and c-Si. Oxidation time is 30 min.

れた。また、二つのピークがみられる Si 2p スペクトルは、低結合エネルギー側のピークが Si に、高結合エネルギー側のピークが SiO_2 に帰属されるスペクトルと一致し、二つのピークの間にサブオキシドに相当するピークはみられない。また、検出角度を変えてもスペクトルの形状や組成比 ($\text{O}/\text{Si} = 2.0 \pm 0.05$) がほとんど変化しないことから、形成された酸化膜の化学結合状態が表面から界面にわたって原子レベルで一様な構造を持っていると考えられる。

3.3 価電子帯領域の XPS スペクトル

Fig. 6 は陽極酸化時間が 30 分の a-Si:H 薄膜を検出角度 45° で測定した価電子帯領域の XPS スペクトルである。図中に、c-Si(100) 高温熱酸化膜と CVD 法で作製した $\text{a-SiO}_{1.9}:\text{H}$ のスペクトルも示した。a-Si:H

薄膜を低温でプラズマ陽極酸化して得られた酸化膜は、価電子帯端における状態密度の立ち上がりが見やすいスペクトルを示す。このスペクトルの形状は、禁制帯幅が広く、トラップ密度や界面単位が低いことから最も良好なゲート絶縁膜とされている高温熱酸化膜のスペクトルにきわめて近い形状を持つことがわかる。また、CVD で作製した $\text{a-SiO}_{1.9}:\text{H}$ 薄膜では、バンドの裾がギャップの中に延びてある大きさを持った状態密度がみられる。この $\text{a-SiO}_{1.9}:\text{H}$ 薄膜の Si 2p スペクトルは、主ピークが 103.4 eV でこれより低結合エネルギー側にサブオキシドに帰属されるピークによる広がりを持ったスペクトルであった¹⁰⁾。Fig. 6 のそれぞれのスペクトルから、XPS による価電子帯領域のスペクトルが欠陥などに起因した局在準位の状態を反映していると考えられる。

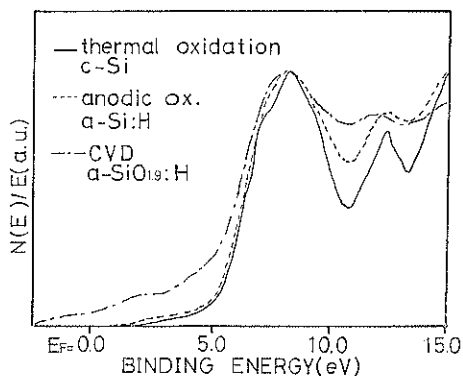


Fig. 6 XPS valence-band spectra for various silicon-oxide layers.

3.4 a-Si:H 陽極酸化膜を使用した MIS 接合特性

Fig. 7 に a-Si:H 陽極酸化膜と CVD-a-SiO_{1.9}:H 膜を絶縁膜に使った MIS 素子の代表的な電流・電圧特性を示す。光電流の飽和は 2 V 程度で得られ、MIS 素子としては低い値である。この絶縁膜は他の実験より 10 nm 以下と見積られているが、暗電流は陽極酸化膜を使ったものが低く抑えられ、かつ、実験用サンプルの安定性も良好であった。これに対して、CVD-a-SiO_{1.9}:H 膜は高電圧に対して不安定であり、素子間のバラツキも大きかった。これらの結果より、陽極酸化による薄い絶縁膜は、界面においても欠陥の少ないものが得られているものと考えられる。なお、陰極酸化膜を使った MIS 素子では接合特性の安定な動作に耐えるものは作製できなかった。経時変化などに対する差も現われることが予

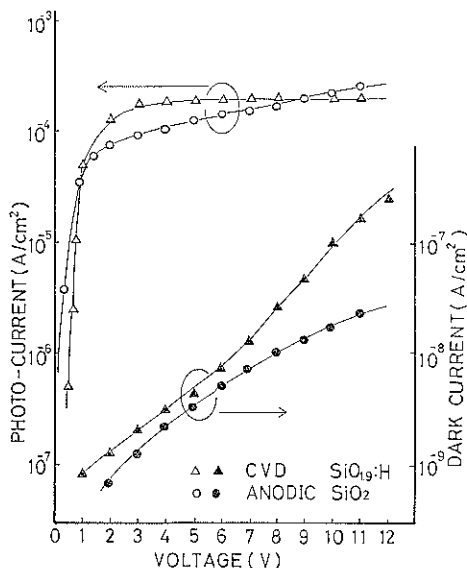


Fig. 7 I-V characteristics of MIS type cells using an anodically oxidized a-Si:H film and an a-SiO_{1.9}:H film deposited by CVD.

想されるが詳細はさらに研究を要する。

4. ま と め

酸素プラズマ中で a-Si:H 薄膜と c-Si(100) 表面にシリコン酸化膜を低温 (250°C) で形成させた。プラズマ酸化は陰極酸化と陽極酸化の二方法で行った。酸化膜の表面及び界面近傍の組成、化学結合状態、価電子帯領域の電子状態密度などを X 線光電子分光法 (XPS) で評価した。また、a-Si:H 薄膜を陽極酸化して形成した酸化膜を使って MIS ダイオードを作製し、電流、電圧特性を測定した。以下に得られた結果をまとめて記す。

(1) a-Si:H 薄膜は c-Si に比べて酸化速度がわずかに速い。(2) 酸化膜は a-Si:H 薄膜、c-Si のいずれの表面にも一様な厚さで形成される。(3) 陰極酸化では、0.2 nm 以上の膜厚は得られなかったが、陽極酸化では酸化時間によって膜厚が制御できた。陽極酸化の酸化速度は約 0.1 nm/min である。(4) 陽極酸化では、a-Si:H 薄膜、c-Si の酸化膜中にサブオキサイドがほとんど生成されない。しかし、陰極酸化では、界面の近傍にサブオキサイドがごくわずかに存在する。(5) 陽極酸化膜は価電子帯端における状態密度の立ち上がりが高温熱酸化膜によく似た形状を示し、ギャップ中に局在単位によるとみられる状態密度が少ないものと考えられる。(6) 陽極酸化膜を使った MIS ダイオードの電流・電圧特性は、充分薄い絶縁膜においても逆方向電流が低く抑えられ、安定性の良い接合が得られた。

文 献

- 1) H. Yamamoto, S. Arimoto, H. Hasegawa, H. Ohno and J. Nanjo: Electronics Lett. **19**, 6 (1983).
- 2) Y. Uchida, T. Ikegami and M. Matsumura: Jpn. J. Appl. Phys. **24**, L 733 (1985).
- 3) Y. Uchida, Jin-hai Yue, F. Kamase, T. Suzuki, T. Hattori and M. Matsumura: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1633 (1986).
- 4) P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner and N. M. Johnson: J. Appl. Phys. **61**, 629 (1987).
- 5) 広川吉之助: 表面科学 **7**, 231 (1986).
- 6) 伊原英雄: 表面科学 **7**, 255 (1986).
- 7) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (Perkin-Elmer Corporation).
- 8) W. Braun and H. Kühlenbeck: Surface Sci. **180**, 279 (1987).
- 9) 内田恭敬, 桑金海, 鈴木孝行, 釜瀬文弘, 服部健雄, 松村正清: 信学技報 **85**, 31 (1985).
- 10) 鈴木佳子, 浅井義裕, 畑中義式, 島岡五朗: 第 5 回表面科学講演大会要旨 **1A**, 6.