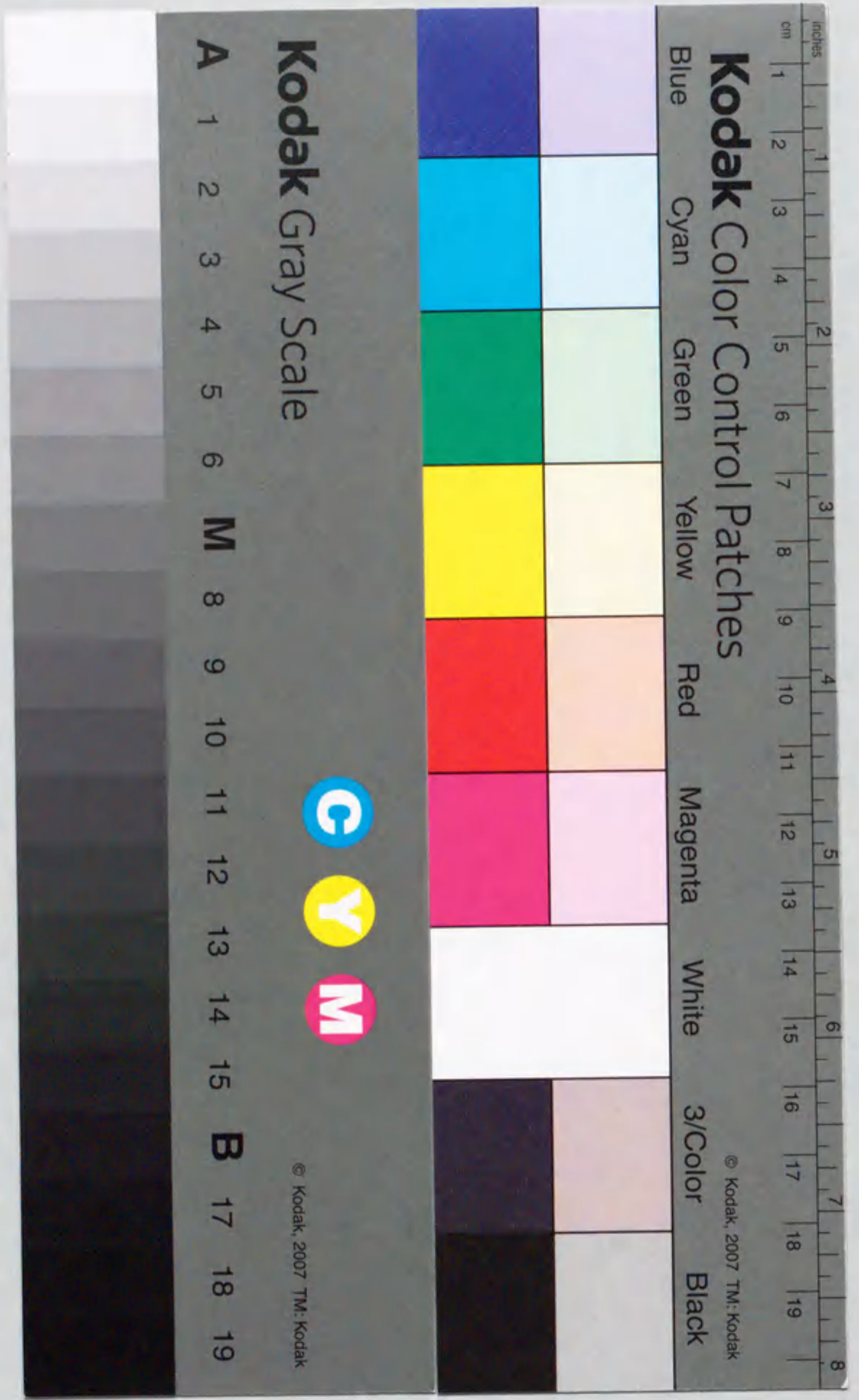


蔵台番号 大 4910 香

走査型トンネル顕微鏡を用いた
極薄シリコン酸化膜の形成及び劣化に関する研究

大毛利 健治



①

博士論文

走査型トンネル顕微鏡を用いた
極薄シリコン酸化膜の形成及び劣化に関する研究

Study on Formation and Degradation of Ultra-Thin SiO₂ Films
Using Scanning Tunneling Microscopy

名古屋大学大学院工学研究科

結晶材料工学専攻

大毛利 健治

目次

第1章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 ULSIにおけるゲートシリコン酸化膜	1
1.1.2 シリコン酸化膜に関する研究	6
1.2 本研究の目的	8
1.3 本論文の構成	9
参考文献	11

第2章 実験装置の概要及び測定原理

2.1 本研究で用いた実験装置の概要	13
2.1.1 超高真空走査型トンネル顕微鏡装置 (STM-A)	13
2.1.2 温度可変型超高真空走査型トンネル顕微鏡装置 (STM-B)	15
2.2 測定原理	17
2.2.1 走査型トンネル顕微鏡	17
2.2.2 トンネル伝導機構	19
2.2.3 走査型トンネル分光法	24
2.2.4 オージェ電子分光法	27
2.2.5 X線光電子分光法	27
2.3 測定方法	29
2.3.1 STM/STS法	29
2.3.2 AES法及びXPS法による酸化膜厚の評価	31
参考文献	35

第3章 Si(100)-2x1 清浄表面の初期酸化過程	
3.1 はじめに	37
3.2 実験方法	37
3.3 Si(100)-2x1 清浄表面の構造及び電子状態	38
3.4 初期酸化過程	40
参考文献	55
第4章 水素終端面の酸化	
4.1 はじめに	57
4.2 実験方法	57
4.3 Si(100)-(2x1):H 表面の構造と電子状態	58
4.4 水素終端面上に形成した酸化膜の結合及び電子状態	61
参考文献	70
第5章 STM 探針を用いた極薄シリコン酸化膜への電子注入	
5.1 局所的なストレス印加による劣化機構の研究	71
5.2 実験方法	72
5.2.1 試料作製方法	72
5.2.2 STM 探針による電子注入法	75
5.3 実験結果	75
5.3.1 注入温度及び電圧依存性	75
5.3.2 局所電子状態の評価	81
参考文献	87

第6章 極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップ	
6.1 はじめに	89
6.2 実験方法	89
6.3 実験結果	90
6.3.1 Si(100)-2x1 表面のダイマー欠損と酸化膜中のトラップ	90
6.3.2 正電荷トラップの生成機構及び起源	97
参考文献	101
第7章 STM におけるトンネル伝導機構の理論的考察	
7.1 はじめに	103
7.2 2重接合におけるトンネル確率の厳密解	104
7.3 計算結果	113
7.4 実験結果との比較	120
参考文献	128
第8章 結論	
8.1 本研究の総括	129
8.2 今後の展望	132
謝辞	133
研究業績	135

第1章

序論

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 ULSIにおけるゲートシリコン酸化膜

コンピュータの高速化・高性能化は、MPU (Micro Processor Unit) 及び DRAM (Dynamic Random Access Memory) に代表される超大規模半導体集積回路 (ULSI: Ultra Large Scale Integrated Circuit) の微細化・高集積化によって達成されてきた。1970年に 1k bit の DRAM が発表されて以来、その集積度は年あたり約 1.5 倍のペースで高められ、現在 1G bit の DRAM が試作されるに至っている[1]。これらの ULSI デバイスを構成する最も基本的な素子が、MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) である。

図 1.1 に MOSFET の模式図を示す。MOSFET は、ゲート、ソース、ドレイン、及び基板の 4 端子を持つトランジスタである。ゲート電圧によってソースドレイン間に流れる電流を制御するこの基本素子は、Cz (Czochralski) 法によって形成された単結晶 Si 基板上に数々の超微細プロセス技術を駆使して作製される。1G bit DRAM において、MOSFET のチャンネル長は 120nm 程度であり、SiO₂ 換算膜厚で約 2nm のゲート絶縁膜が必要とされている[1]。

更なる微細化を進め、次世代、次々世代の ULSI デバイスのための超微細プロセスを実現するには、解決しなくてはならない問題点が数多く存在する。ウルトラクリーン技術やリソグラフィ技術の開発はその重要な課題の一つであるが、極薄ゲート絶縁膜形成技術の確立は、最も困難な挑戦を強いられる分野である。

チャンネル領域を流れる信号電荷量は、MOS キャパシタの容量に比例する。キャパシタ容量 C_i は、

$$C_i = \epsilon_i S / d_i \quad (1.1.1)$$

と表すことができる。ここで、 ϵ_i 、 S 、及び d_i は、それぞれ絶縁膜の誘電率、ゲ-

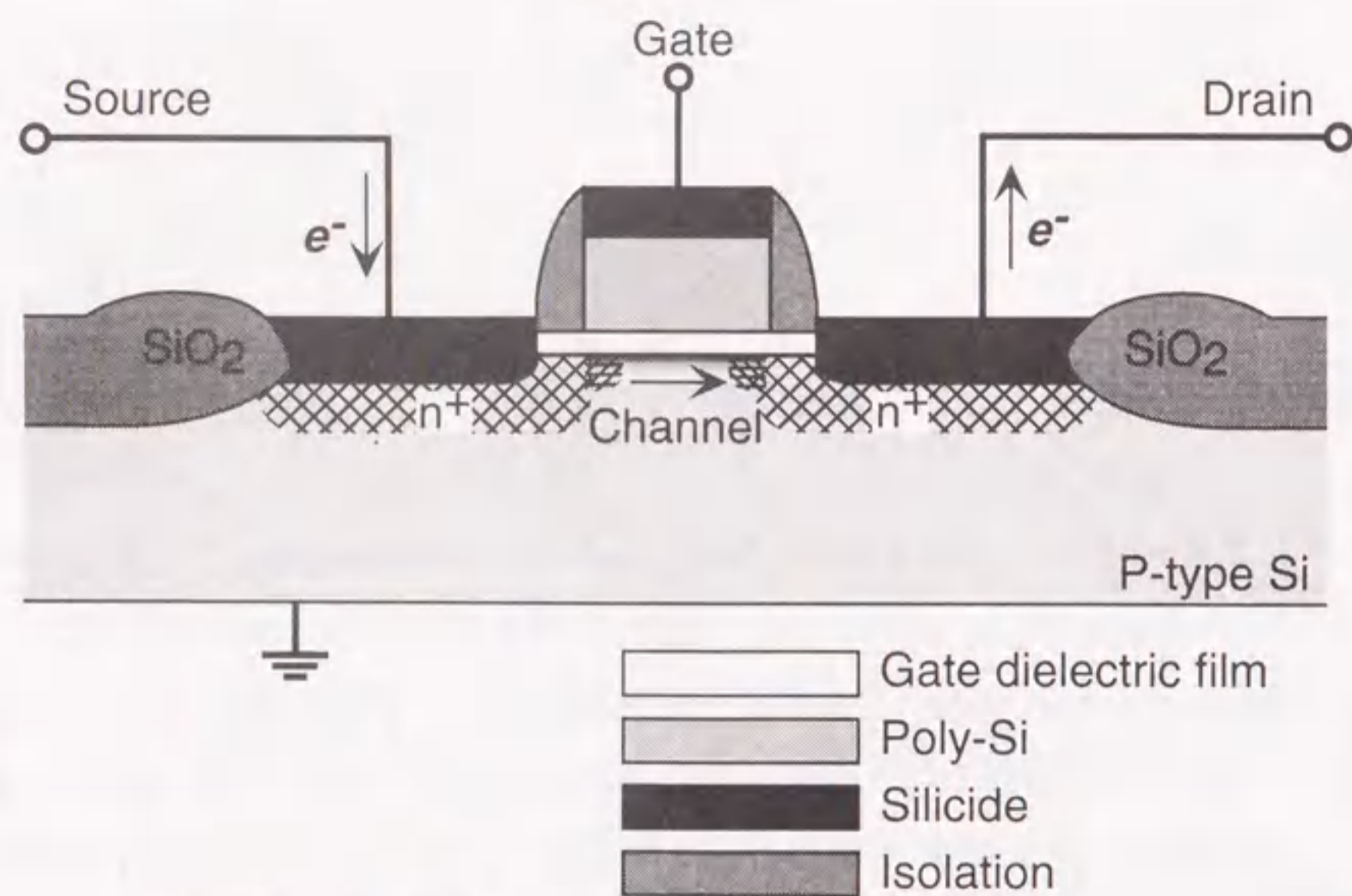


図1.1 MOSFET構造の模式図。

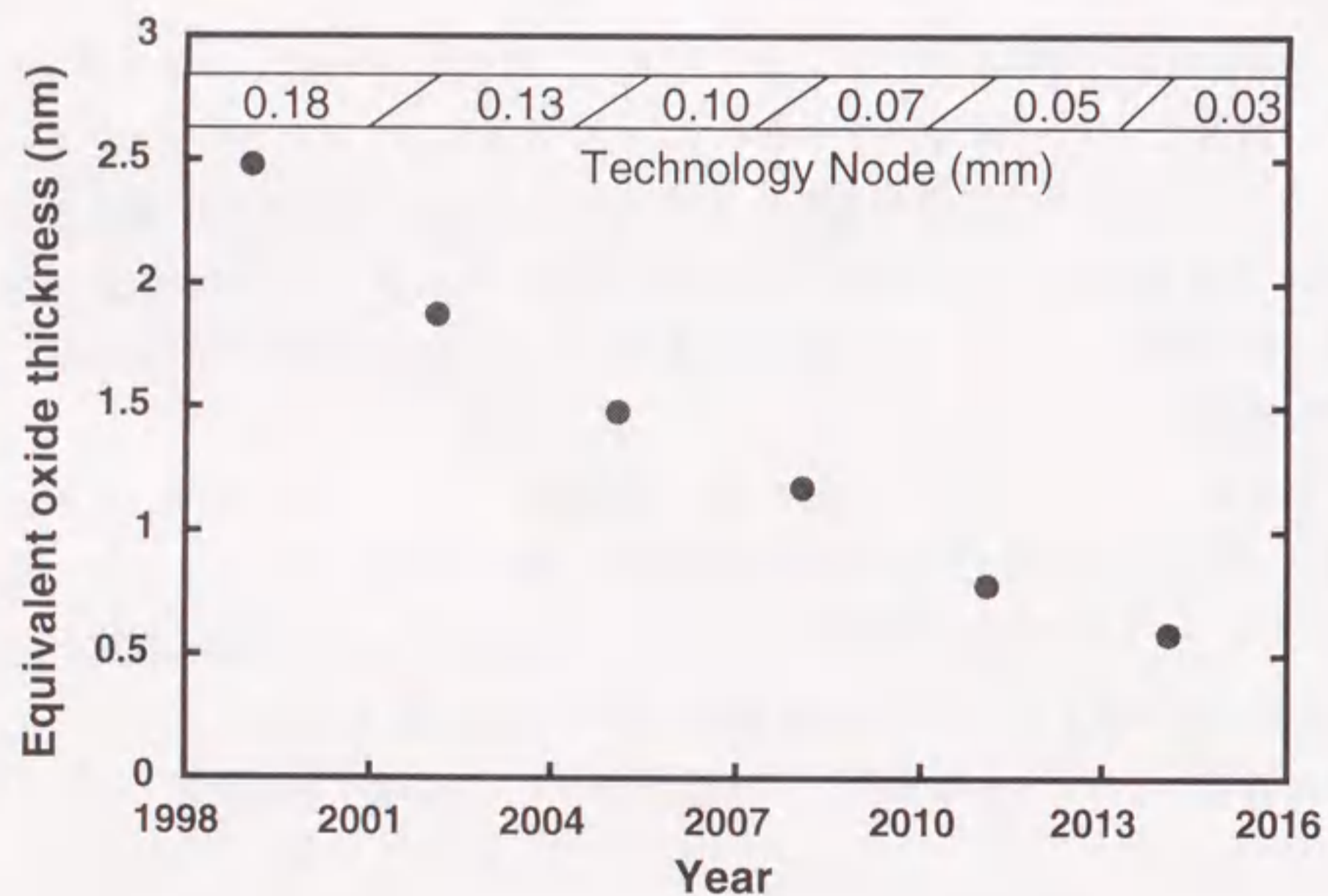


図1.2 SIAが示したゲート絶縁膜厚の極薄化傾向。図中の上部は、その年における細線幅を示す。

ト面積、及び絶縁膜の膜厚である。素子の微細化はゲート面積の縮小化を要求し、それによる信号電荷量の減少を補うため、ゲートシリコン酸化膜は極薄化の一途を辿ってきた。

図1.2に米国半導体工業協会（SIA: Semiconductor Industry Association）が提示した、今後 MPU において必要とされるゲート絶縁膜厚の予測を示す。縦軸は、ゲート絶縁膜厚をシリコン酸化膜の誘電率（比誘電率：3.9）で換算した膜厚である。将来的には、単体のシリコン酸化膜をゲート絶縁膜として用いることが不可能となることが確実であり、換算膜厚という表記が一般に使われる。シリコン酸化膜に代わる他の絶縁膜材料については後述する。

現在、ゲート絶縁膜として熱酸化によって形成されたシリコン酸化膜が用いられている。Metal/SiO₂/Si の接合によって構成されるキャパシタにゲート電圧を印加することにより、SiO₂/Si 界面に反転層が形成される。MOSFET の動作は、その反転層（チャンネル領域）を流れるキャリアの輸送によって行われるため、ゲートシリコン酸化膜の品質は、素子の信頼性及び安定性を大きく左右する。シリコン酸化膜の1原子層は約 0.15nm であるため、現段階ではわずかに十数原子層からなる極薄シリコン酸化膜によって良好な絶縁性を保つことが求められている。ゲート絶縁膜に関する主な問題として、次のようなものが挙げられる。

- ①絶縁破壊（真性破壊・擬似破壊）
- ②リーク電流の増加
- ③絶縁膜中への不純物（ボロン等）の突き抜け
- ④ポリシリコン（ゲート電極）領域での空乏化による実効膜厚の増加
- ⑤界面ラフネス等によるチャンネル移動度の低下
- ⑥ゲート酸化膜形成前後のプロセスダメージによる劣化

幾つかの問題を模式的に図1.3に示した。

真性絶縁破壊は、素子の信頼性において致命的であり、絶縁膜劣化の最終段階である。真性絶縁破壊は様々な要因によりもたらされる。その一つがゲート領域内における酸化膜厚の揺らぎである。これは電界の不均一性をもたらし、高電界による局所的な劣化を引き起こす。また酸化膜中には、電子・正孔トラップ（捕獲準位）、歪んだ Si-O 結合、及び酸素欠損等の欠陥が存在する。これらの欠陥準位を介したリーク電流によるストレスは、酸化膜劣化の主要な原因であることが報告されている。

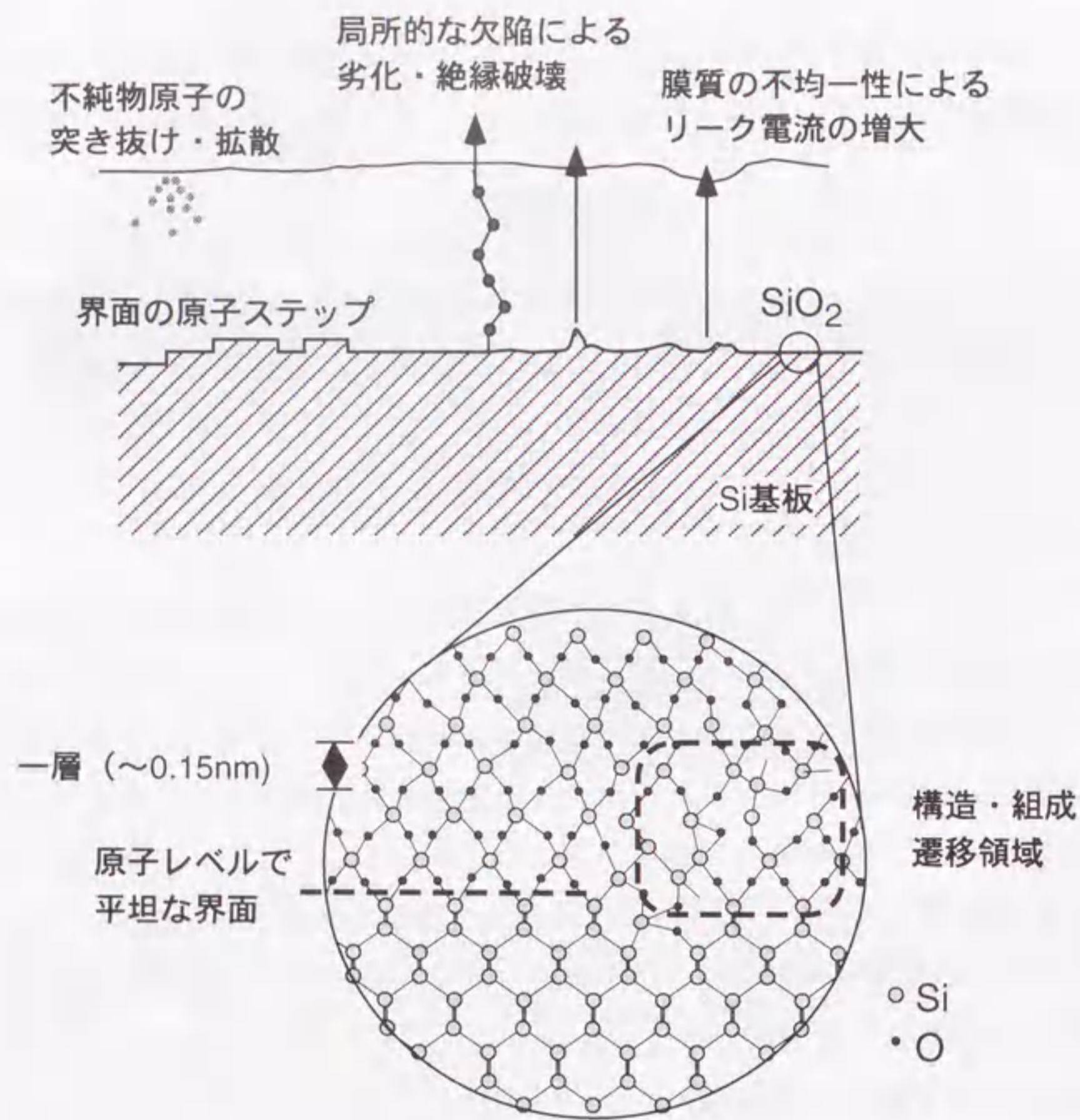


図1.3 SiO₂劣化現象及び界面遷移領域に関する模式図。

また、酸化膜中の電荷トラップは、しきい値電圧を変動させるため、素子動作の安定性を低下させる。シリコン酸化膜の劣化に関する研究は数多く為されてきたにもかかわらず、絶縁破壊機構は、未だ完全に解明されていない。

Si/SiO₂ 界面には構造・組成の遷移領域が存在する(図 1.3)。この領域は $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 以上の界面準位を形成するが、極薄化によって酸化膜厚に占める遷移領域の割合は増加し、さらに、酸化前の表面状態が形成されるシリコン酸化膜の膜質に及ぼす影響も無視できないものとなる。その結果、酸化前の表面を原子スケールで制御し、平坦かつ急峻な界面を持つ SiO₂ を形成する技術が不可欠となっている。

先述したように微細化による MOS キャパシタの容量低下は、主にゲートシリコン酸化膜の極薄化により補われてきた。しかしながら、膜厚 1~2nm のシリコン酸化膜においてはトンネル現象が顕在化し(直接トンネル領域)、シリコン酸化膜単体での絶縁性維持が困難になる。そのため、現在シリコン酸化膜の窒化処理が注目されている。シリコン酸窒化膜は、シリコン酸化膜に比べて誘電率が大きいため、キャパシタ容量を増加させることができる。さらに、酸化膜中に添加された窒素は、イオン注入によって形成したソース・ドレイン領域やポリシリコンゲートに存在するボロン等の不純物の膜中への拡散を防ぐ効果が報告されている[2]。図 1.2 において示したように、2002 年(換算膜厚: 1.5-1.9nm, 0.13 μm 世代)までの ULSI デバイスの集積化は、この酸窒化膜及びシリコン窒化膜に代表される酸化膜の延長線上に存在する絶縁膜材料(比誘電率: 4~7)を用いることにより、押し進められることが予測されている[1]。

その先の 2005 年以降に到来するとされる 0.10 μm 世代においては、換算膜厚 1.0-1.5nm のゲート絶縁膜が必要とされており、シリコン窒化膜(比誘電率: 7)よりもさらに誘電率の高い(比誘電率: 10-20)絶縁膜材料が必要とされている。ゲート絶縁膜として用いられるためには、4~5eV のバンドギャップと Si のフェルミレベルに対して約 1eV のバリアハイトが必要である。また、基板中のドーパント拡散に対するバリア効果や他のプロセスとの整合性も求められる。そのため、現在 Al₂O₃ や Ta₂O₅ をゲート絶縁膜として用いるための研究がなされている[3, 4]。

ゲート絶縁膜とシリコンの界面に存在するトラップ準位及びラフネスにより、チャンネル領域を伝導する電子はそれぞれクーロン散乱及びフォノン散乱を受け、MOSFET におけるチャンネル移動度の低下をもたらす。上述したように、次世代、次々

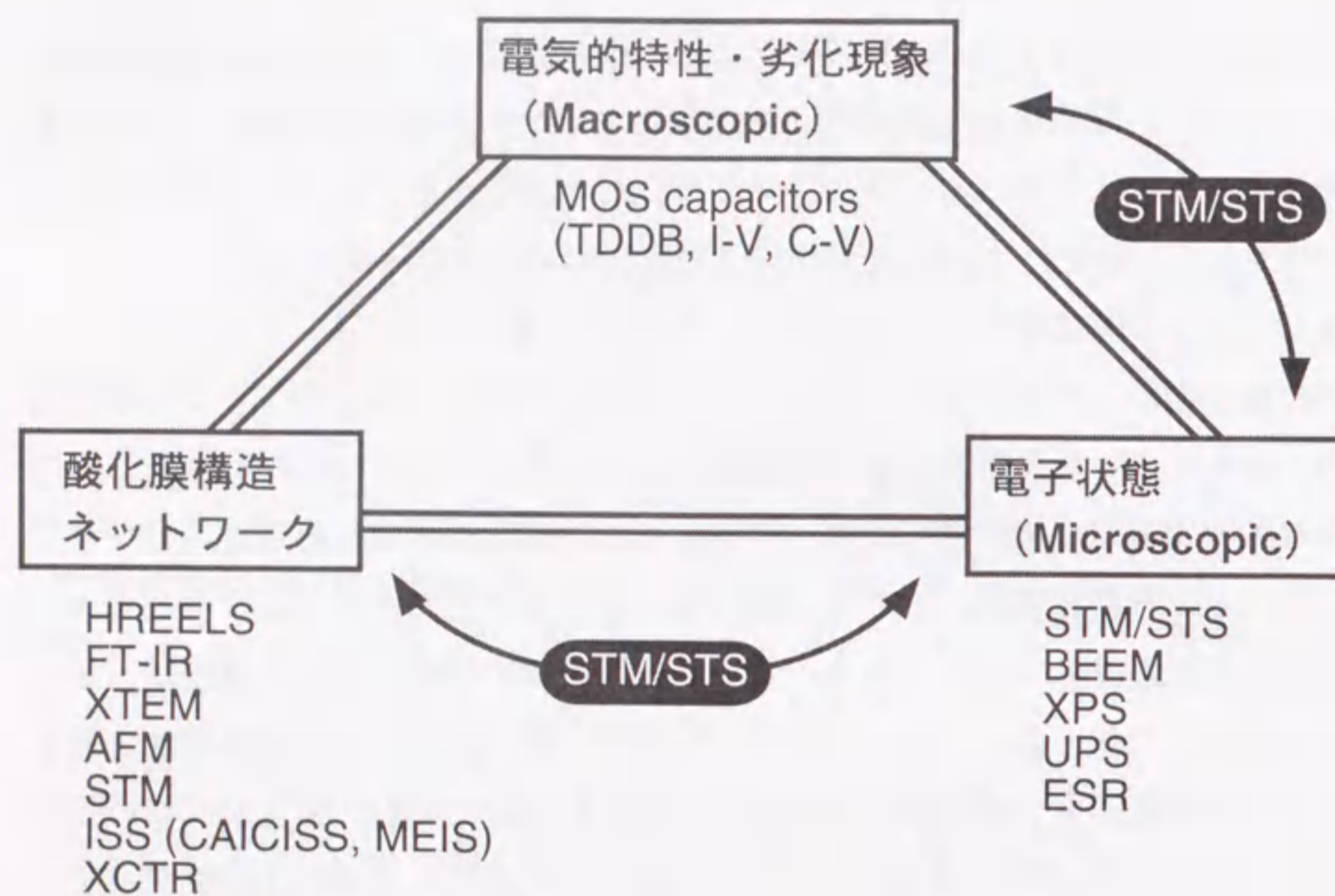


図1.4 シリコン酸化膜に関する物性の関連と評価技術。

世代で用いられるであろうゲート絶縁膜として、シリコン窒化膜や高誘電体膜が挙げられるが、界面準位の少なさと界面における平坦性・密着性に関してシリコン酸化膜を上回るものは、現在のところ存在しない。実際、これらの高誘電体膜を用いた MOSFET においても、シリコン酸化膜を基板やゲート電極との界面に用いる積層構造が提案されている[5]。そのため、将来的には Si-O 結合の単原子層を原子スケールで均一に形成する究極技術の開発が必要である。

以上のように、現在、シリコン酸化膜は ULSI デバイスにおけるゲート絶縁膜材料として用いられているため最も重要な材料であり、他のゲート絶縁膜材料が用いられる将来においても、より高品質な超極薄シリコン酸化膜の形成技術は必要不可欠となっている。

1.1.2 シリコン酸化膜に関する研究

シリコン酸化膜に関する研究は、半導体産業におけるその重要性のため、様々な角度から行われてきた。図 1.4 にシリコン酸化膜の研究手法をまとめた。

MOS キャパシタを用いた電気的測定による研究として、古くから容量-電圧 (C-V) 法を用いた酸化膜中の電荷状態及び Si/SiO₂ 界面における電子状態の評価が行われてきた。また、電流-電圧 (I-V) 特性から、MOS 接合におけるトンネル伝導機構を解明する試みがなされ、酸化膜中の欠陥を介した Frenkel-Poole 伝導[6]やゲート電極から酸化膜の伝導帯へ電子がトンネルする Fowler-Nordheim 伝導[7, 8]等の機構が明らかにされてきた。さらに、ゲートと Si 基板に高電圧を印加し、酸化膜に積極的なストレスを加える経時絶縁破壊 (TDDB: Time Dependent Dielectric Breakdown) 測定によるストレス誘起リーク電流 (SILC: Stress Induced Leakage Current) 機構の研究により、絶縁破壊現象は擬似破壊と真性破壊に分けられ、その前兆である SILC も A-mode と B-mode が存在することが報告された。

Si/SiO₂ 界面構造に関しては、XTEM (Cross-sectional Transmission Electron Microscopy) 観察により、界面のラフネスが 1~2 原子層の平坦な熱酸化膜が形成可能であることが示めされた[9]。これは、後に面内方向の分解能を持った原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) によっても報告された[10]。また、X 線 CTR

散乱法による研究では、アモルファスである SiO_2 のネットワーク中に SiO_2 の結晶相が点在していることが示唆されている[11]。

表面に敏感な高分解能電子エネルギー損失分光法 (HREELS: High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) や同軸型直衝突イオン散乱分光法 (CAICISS: Co-Axis Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy) により、Si 表面への酸素吸着過程や酸化進行過程の研究がなされている。特に、当研究室における HREELS 法を用いた水素終端面の酸化過程の研究により、酸素吸着サイトの選択性が報告され、表面酸化の原子スケール制御の可能性が見出された[12, 13]。

酸化膜中の Si-O 結合状態や価電子帯の電子状態密度に関しては、X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 及び紫外線光電子分光法 (UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) を用いて調べられ、Si/SiO₂ の組成遷移領域は 1~2 原子層程度であり、原子尺度で急峻であることが報告された[14]。また、酸化膜中に存在する欠陥準位に関しては、電子スピン共鳴法 (ESR: Electron Spin Resonance) を用いて、Si/SiO₂ 界面には E' センターと P_b センターが存在し、電荷の捕獲準位となりうることが明らかになっている[15]。

本研究で用いる走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) は、表面を原子分解能で観察できるため、これまで主に初期酸化過程の研究に用いられ、シリコン表面の欠陥は優先的な酸素の吸着サイトとなることが報告された[16]。さらに走査型トンネル分光 (STS: Scanning Tunneling Spectroscopy) 法を組み合わせることにより、局所的な電子状態の評価が可能となっている。

1.2 本研究の目的

図 1.4 に示したように、シリコン酸化膜の電気的特性、ネットワーク構造、及び電子状態は、密接な相関を持ち、MOSFET におけるシリコン酸化膜の特性に反映される。シリコン酸化膜に関する各々の物性は、前節において述べたように特定の評価手法を用いて明らかにされてきた。しかしながら、シリコン酸化膜のネットワーク構造や局所電子状態がマクロスコピックな電気的特性に及ぼす影響については、統合的な評価手法が殆どなく、シリコン酸化膜の統括的な理解を困難にしている。

超高真空 STM 法は、初期の酸化過程における電子状態及び表面形態の変化のその場観察に非常に有効な手段である。電子線やイオンビームをプローブとした評価手法は、プローブ直径内での平均情報しか得られないのに対し、STM 法はトンネル伝導機構を用いた近接顕微鏡であるため、表面欠陥及び原子ステップの酸化による変化を直接観察することが可能である。

また、MOS キャパシタを用いた TDDDB 測定による絶縁破壊機構の解明が数多く試みられているにも関わらず、未だ絶縁破壊現象を原子スケールで完全に理解するには至っていない。STM/STM 法は、酸化膜劣化の研究分野において新しい評価手段となりえる可能性があると考えている。図 1.5 に (a) MOSFET におけるゲート酸化膜部分の拡大図と (b) STM 法を用いて極薄シリコン酸化膜を観察するときの模式的な図を示す。図 1.5 (b) における接合は、金属 (探針) / 真空 / シリコン酸化膜 / シリコン基板となっており、MOS キャパシタと非常に類似した構造になっている。MOS キャパシタの電気的測定は、ゲート領域内での平均的な電気的特性しか得ることができないが、STM 法を用いることにより、原子スケールの面内分解能で局所電子状態とモフォロジーの観察が可能である。また、観察時は電圧を印加し、探針と試料間に流れるトンネル電流を検出するため、局所的なストレス印加やトンネル電流特性の評価を行うことができる。

本研究は、上述したような STM 独自の特長を利用して、次世代 ULSI デバイスの為の高品質な超極薄シリコン酸化膜の形成技術を確認する上で必要不可欠な要素である、初期の酸化膜形成過程及び劣化機構を解明することを目的とした。

具体的には以下に挙げる事項について追究した。

- ①シリコン表面の初期酸化過程において、表面形態及び構造の変化がシリコン酸化膜の電子状態とエネルギーバンド形成に与える影響。(第3章)
- ②STM/STS を用いた極薄シリコン酸化膜の劣化現象に関する評価手法の確立。(第5章)
- ③極薄シリコン酸化膜中に存在する電荷トラップの起源及び形成機構に関する局所的な評価。(第6章)

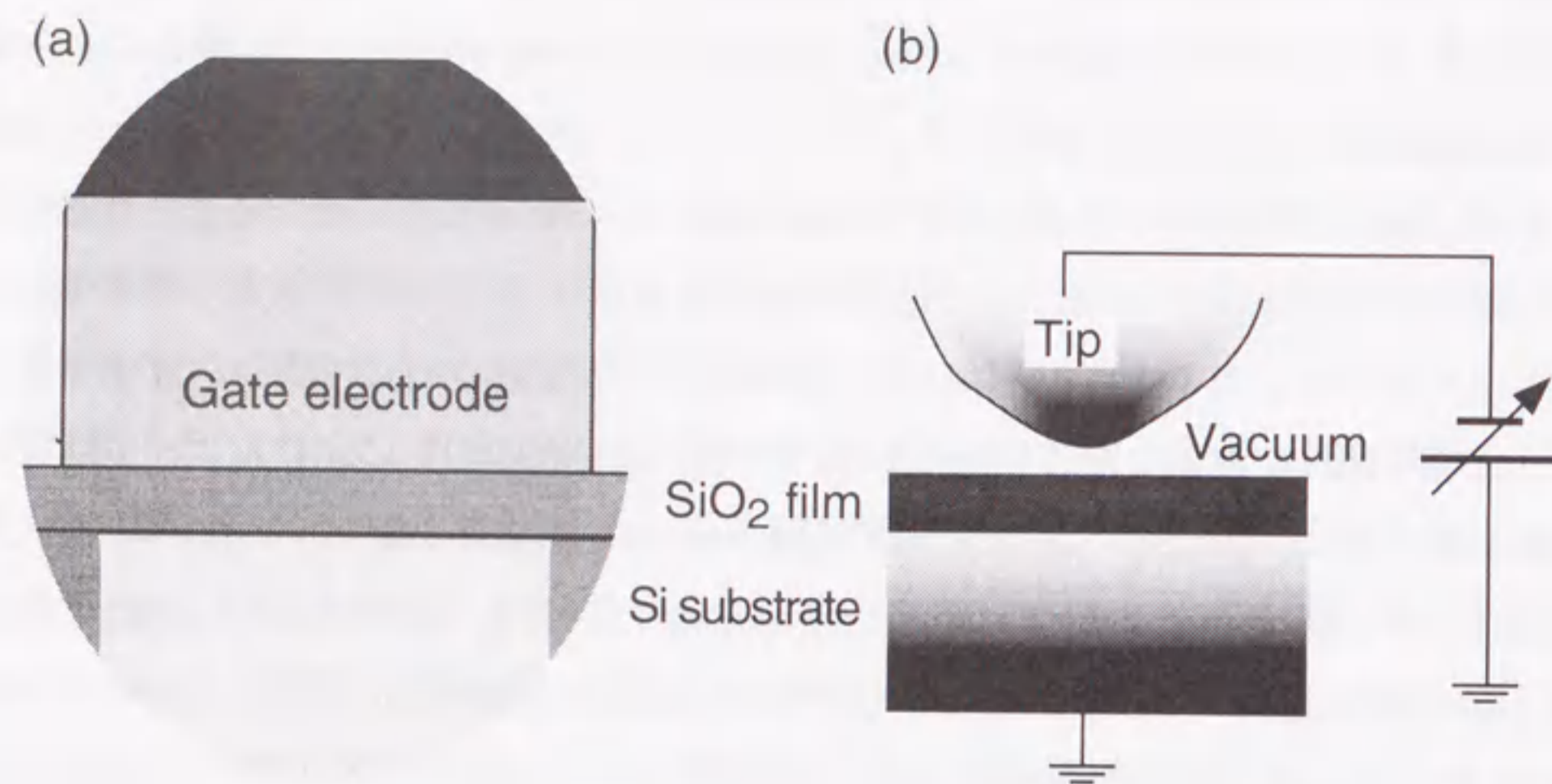


図1.5 MOSFETとSTM観察の構造における類似性。(a) MOS-FETのゲート絶縁膜部分の構造及び(b) STMによる極薄Si酸化膜観察時の接合。

1.3 本論文の構成

本論文は、以下の各章より構成される。

第2章「実験装置の概要及び測定原理」において、本研究において用いた実験装置の概要と測定手法の原理について述べる。

第3章「Si(100)-2x1 清浄表面の初期酸化過程」では、STM/STS を用いて局所的な電子状態と酸化膜のバンド形成過程を検討した。酸化前の表面である Si(100)-2x1 清浄表面の局所的な電子状態について述べた後、清浄表面の初期酸化過程について議論する。

第4章「水素終端面の酸化」では、自然酸化膜を抑制し表面を原子スケールで制御する手法として注目されている水素終端シリコン表面及びその酸化膜について STM/STS を用いて局所電子状態の評価を行った。

第5章「STM 探針を用いた極薄シリコン酸化膜への電子注入」では、STM を用いて極薄シリコン酸化膜の劣化に関する評価を行った。STM 探針を用いてシリコン酸化膜に対し電子注入を行い、酸化膜中の局所的な電子状態の変化について検討した結果について述べる。

第6章「極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップ」では、第5章の研究を発展させ、酸化膜中の正電荷トラップの起源及び生成機構について検討した。酸化前表面のダイマー欠損率が異なる表面に対してシリコン酸化膜を形成し、ダイマー欠損と正電荷トラップの相関について考察した。

第7章「STM におけるトンネル伝導機構の理論的考察」において、STM を用いた極薄シリコン酸化膜の表面観察時の接合（タンゲステン／真空／シリコン酸化膜／シリコン）におけるトンネル伝導について理論的な考察を試みた。2重接合のトンネル確率を1次元のシュレディンガー方程式を解くことにより計算し、極薄シリコン酸化膜の評価方法の可能性を考察した。

第8章「結論」では、本研究を通して得られた結果についてまとめ、今後の課題及び展望について述べる。

参考文献

- [1] *International Technology Roadmap for Semiconductors 1999 Edition*, Semiconductor Industry Association, 1999.
- [2] T. Ito, T. Nakamura, and H. Ishikawa: IEEE Trans. ED-**29** (1982) 498.
- [3] E. Kaplan, M. Balog, D. Frohman-Bentchkowsky: J. Electrochem. Soc. **123** (1976) 1570.
- [4] S. Katayama, T. Saeki, H. Mori, Y. Numasawa: IEEE IEDM (1991) Digest p. 827
- [5] T. Kato, T. Ito, M. Taguchi, T. Nakamura, H. Ishikawa: VLSI Symp. (1983) Digest p. 86.
- [6] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New York 1981).
- [7] X. R. Cheng, Y. C. Cheng, B. Y. Liu: J. Appl. Phys. **63** (1988) 797.
- [8] S. Zafar, Q. Liu, and E. A. Irene: J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1995) 47.
- [9] M. Niwa, T. Kouzaki, K. Okada, M. Udagawa, and R. Sinclair: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 388.
- [10] M. Ohashi and T. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L397.
- [11] A. Ourmazd, J. A. Rentschier, and J. Bevk: Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 743.
- [12] H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima, Y. Yasuda: Appl. Surf. Sci. **104/105** (1996) 354.
- [13] H. Ikeda, K. Hotta, S. Furuta, S. Zaima, Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 1069.
- [14] H. Yamaguchi, N. Koike, K. Imai, K. Yamabe, and T. Hattori: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1398.
- [15] P. M. Lenahan, P. V. Dressendorfer: IEEE Trans. NS-**30** (1983) 5602.
- [16] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2071.

第2章

実験装置の概要及び測定原理

第2章 実験装置の概要及び測定原理

2.1 本研究で用いた実験装置の概要

本研究は、走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) を備えた超高真空装置を用いて行われた。Si(100)-2x1 清浄表面の酸化 (第3章) 及び水素終端面の酸化 (第4章) に関する実験は、OMICRON 社製の STM 装置 (STM-A) を用いた。極薄シリコン酸化膜の劣化 (第5章及び第6章) に関する実験は、日本電子製の STM 装置 (STM-B) を用いて行った。それぞれの装置について、以下に詳細を述べる。

2.1.1 超高真空走査型トンネル顕微鏡装置 (STM-A)

図 2.1 に超高真空装置 (STM-A) の概略図を示す。本装置は、試料導入室、試料作製室、及び分析室の三つより構成され、各室はゲートバルブを介して連結されている。各室間の試料の受け渡しは、トランスファーロードによって行った。試料作製室及び分析室の到達真空度は、 5×10^{-9} Pa であった。各室の排気システムは、以下の通りである。

試料導入室：ターボ分子ポンプ

試料作製室：ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、Ti サプリメーションポンプ

分析室：イオンポンプ、Ti サプリメーションポンプ

また、各室に備えられている分析及び成膜装置は、以下の通りである。

試料作製室：

- ・ 反射高速電子線回折装置 (RHEED: Reflection High Electron Energy Diffraction)
- ・ 直衝突型イオン散乱分光装置 (CAICISS: Co-Axis Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy)
- ・ 電子ビーム蒸着装置 (EFM: Evaporator with Flux Monitor)
- ・ 酸素及び水素ガスの導入口

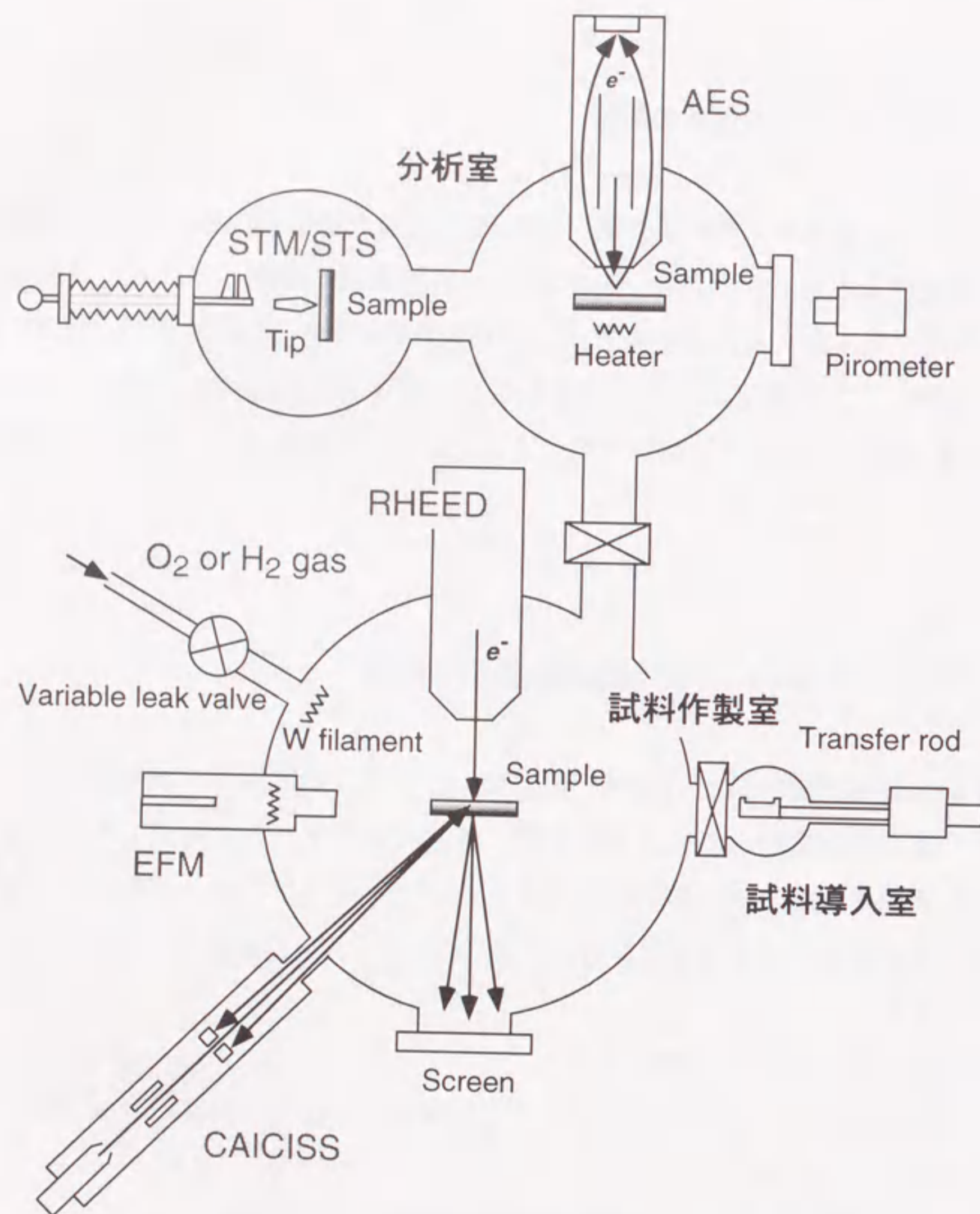


図2.1 超高真空STM装置 (STM-A) の概略図。

分析室：

- ・走査型トンネル顕微鏡 (STM) / 走査型トンネル分光装置 (STS)
- ・オージェ電子分光装置 (AES: Auger Electron Spectroscopy)

STM 観察は、室温でのみ行うことが可能であり、走査範囲は最大で $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ である。試料ホルダは、Si との反応性が乏しい Mo 製であり、約 $7 \times 4 \text{mm}^2$ の大きさに切り出した試料を取り付けることができる。

酸素及び水素は、バリアブルリークバルブを介して試料作製室に導入することにより、試料表面に照射された。超高真空内のガス導入口にはタングステンフィラメントが取り付けられており、これを 1800°C に加熱することにより、酸素及び水素分子を原子状に解離することができる。酸化膜厚の評価は、AES 法を用いて行った。

2.1.2 温度可変型超高真空走査型トンネル顕微鏡装置 (STM-B)

図 2.2 に、超高真空装置 (STM-B) の概略図を示す。本装置は、試料導入室、MBE 室、試料作製室、及び STM 室の 4 室より構成されており、各室はゲートバルブを介して連結されている。また、装置全体をエアダンパの上に乗せることにより、床からの振動を遮断している。試料作製室及び STM 室の到達真空度は、 $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$ であった。各室間の試料の受け渡しは、トランスファーロッドによって行った。

各室の排気システムは、以下の通りである。

試料導入室：ターボ分子ポンプ

MBE 室：ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、Ti サブリメーションポンプ

試料作製室：イオンポンプ、Ti サブリメーションポンプ

STM 室：イオンポンプ、Ti サブリメーションポンプ

また、各室に備えられている分析及び成膜装置は、以下の通りである。

MBE 室：

- ・反射高速電子線回折装置 (RHEED: Reflection High Electron Energy Diffraction)
- ・電子ビーム蒸着装置

試料作製室：

- ・X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

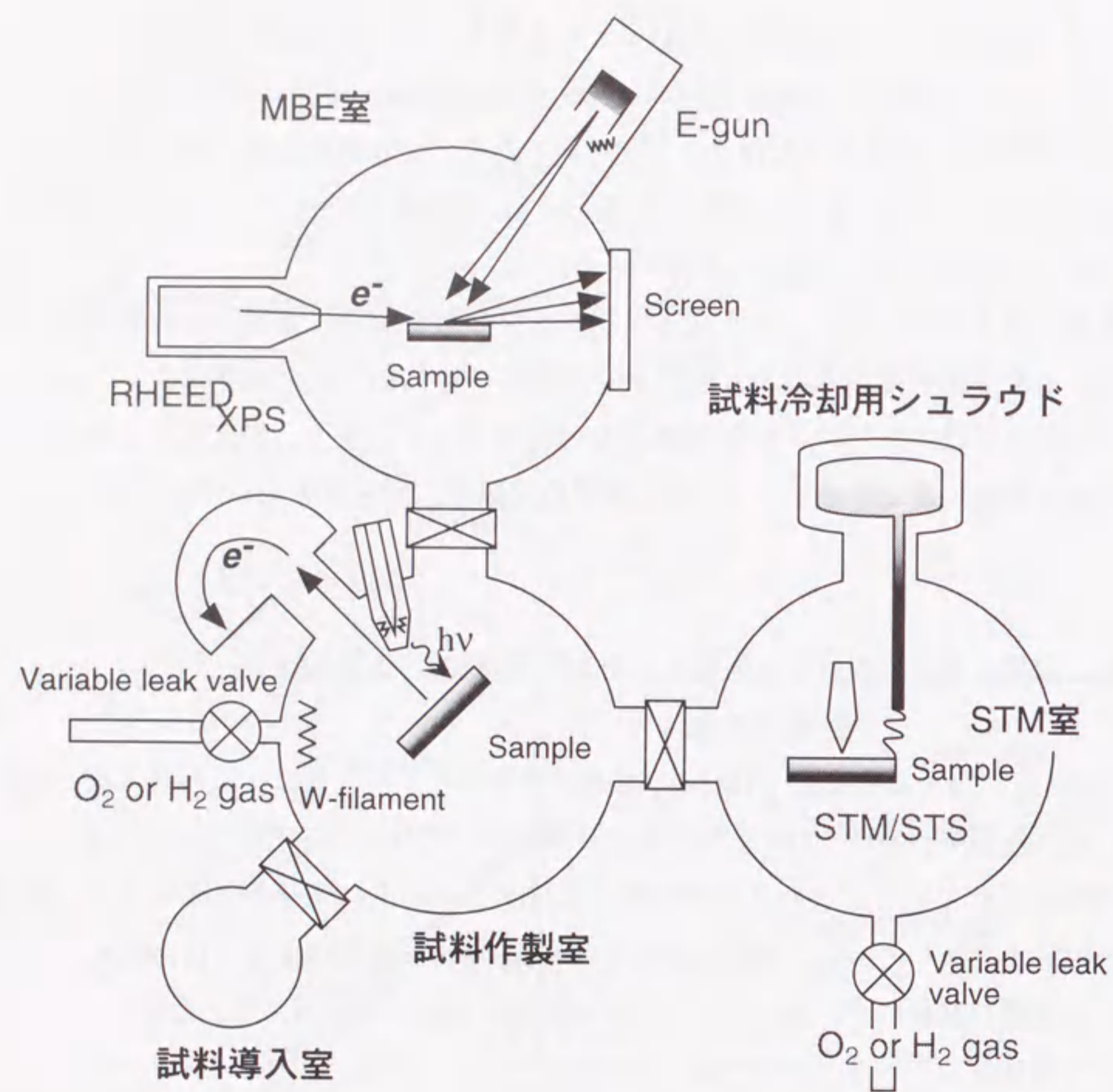


図2.2 超高真空温度可変型STM装置 (STM-B) の概略図。

・酸素及び水素ガスの導入口

STM室：

・走査型トンネル顕微鏡 (STM) / 走査型トンネル分光装置 (STS)

・酸素及び水素ガスの導入口

STM室に備えられた温度可変型 STM/STS は、低温 (液体ヘリウム (4K) 又は液体窒素 (77K) によって冷却) から高温 (試料の通電によって加熱) における試料観察が可能である。試料作製室に備えられた X 線光電子分光装置を用いて酸化膜厚の評価を行った。MBE室には、電子ビーム蒸着装置及び RHEED 装置を備えており、表面の MBE (Molecular Beam Epitaxy) 成長と構造評価が可能である。

酸素及び水素は、バリアブルリークバルブを介して超高真空中に導入した。試料作製室内のガス導入口にはタングステンフィラメントが取り付けられており、これを 1800℃ に加熱することにより、酸素及び水素分子を原子状に解離することができる。また、STM室にもガス導入口を設け、酸素吸着過程の原子分解能でのその場観察を可能とした。

2.2 測定原理

2.2.1 走査型トンネル顕微鏡 [1,2]

Binnig と Rohler は 1982 年に走査型トンネル顕微鏡 (STM) を開発し [3]、その功績により 1986 年にノーベル物理学賞を受賞した。走査型トンネル顕微鏡は、原子レベルで先鋭化された金属探針で試料表面を走査する近視野顕微鏡であり、原子分解能で表面電子状態の実空間観察ができる。

図 2.3 に STM 観察時の模式図を示す。試料表面の走査は、探針と試料間の電圧を一定に保ちながら、フィードバック回路によってトンネル電流が設定値になるように探針を操作して行う。電子のトンネル確率は、指数関数的な距離依存性を持つ為、STM 像は、試料面内方向に約 0.1nm、垂直方向に約 0.01nm の分解能を有する。トンネル伝導機構を利用する為、STM 像は試料の局所的な電子状態と表面モホロジーを反映したものとなる。

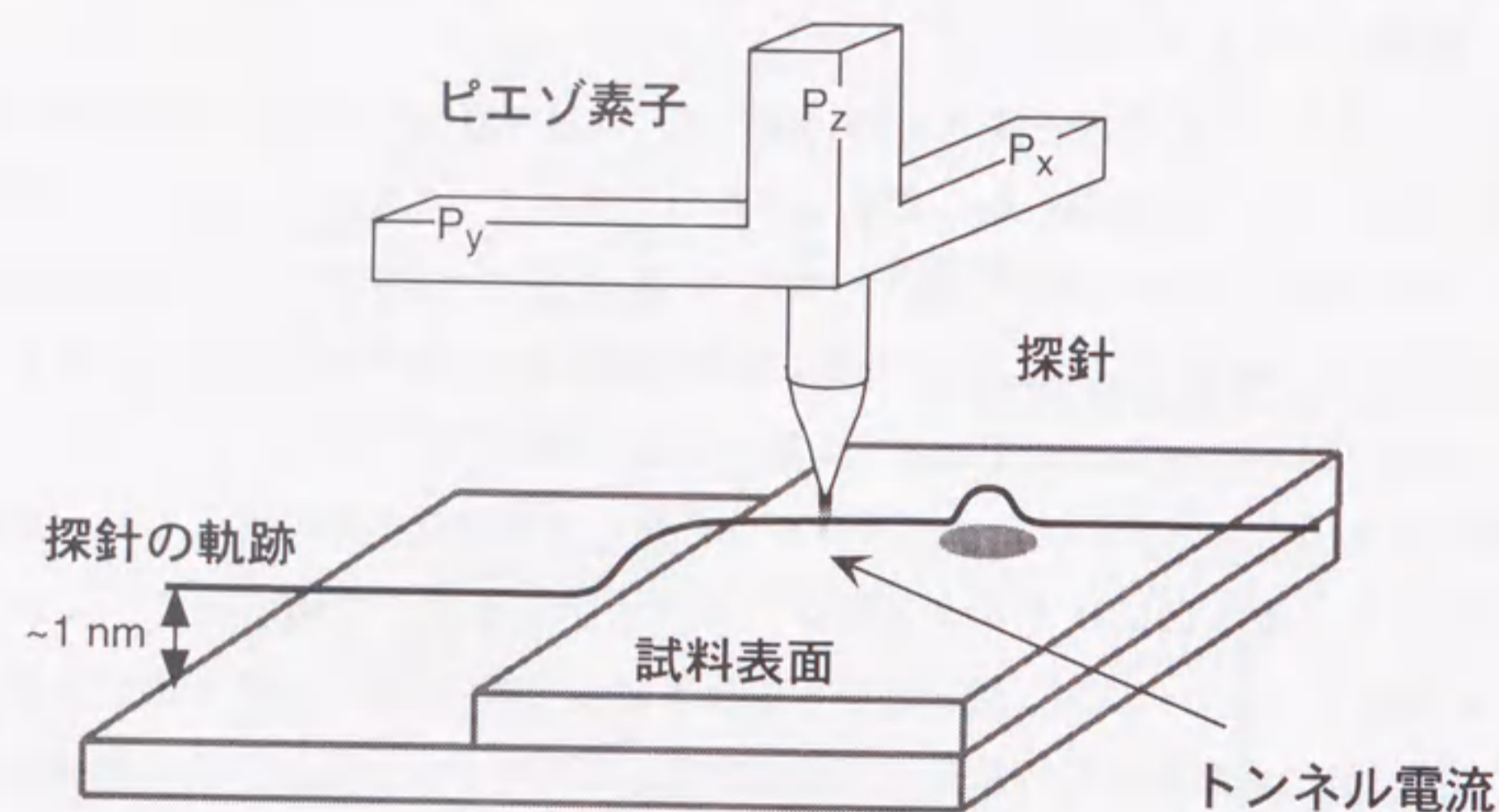


図2.3 STM観察の走査模式図。

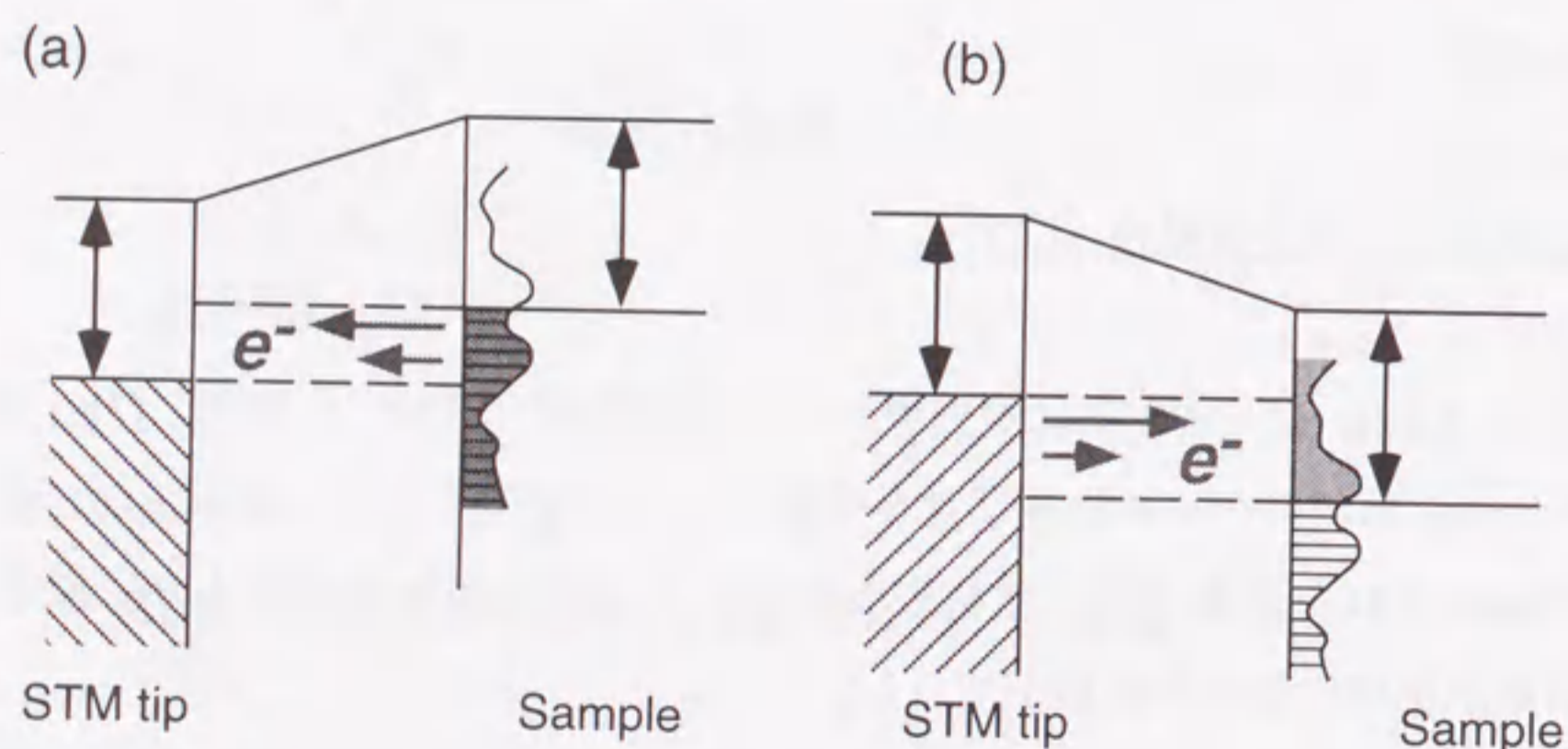


図2.4 STM観察時におけるエネルギーバンド図。(a) 負の試料電圧及び (b) 正の試料電圧印加時。

STM の登場により表面科学の分野は大きく発展した。それ以前は、表面構造の分析手法として、主に反射高速電子線回折 (RHEED) 法や電界イオン顕微鏡 (FIM: Field Ion Microscopy) が用いられてきたが、得られる情報が逆空間であったり、限られた状況下でのみ原子分解能が得られるものであった。STM は、 Piezo素子の先端に取り付けられた探針でトンネル電流を検知しながら試料を走査する。この概念を応用し、探針をカンチレバーやフォトンプローブに代えることにより、絶縁膜表面の凹凸や表面のスピン電子構造を調べる顕微鏡も開発されている。これらを称して走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscopy) という。

図 2.4 に STM 観察時における接合状態のエネルギーバンド図を示す。(a) 及び (b) は各々試料に負及び正の電圧を印加したときのものである。試料に負の電圧を印加したときは、試料の価電子帯にある電子が探針の非占有状態にトンネルする。一方、試料に正の電圧を印加したときは、電子が探針から試料の非占有状態 (伝導帯) にトンネルする。定電圧で走査する時、先鋭化された探針の電子状態の変化は無視できるため、得られた STM 像は、試料の表面凹凸と局所的な電子状態の変化を反映していると見なすことができる。

2.2.2 トンネル伝導機構[4]

(1) 古典的なトンネル電流の表示

電子状態密度とトンネル電流の関係について述べる。簡単のため、図 2.5 の様な真空を介した同じ金属による MIM 接合を考える。金属 1 及び 2 のフェルミ分布関数 f_1 、 f_2 は、エネルギーの原点を金属 1 の伝導帯下端とすると、試料に電圧 V を印加したとき、

$$f_1(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (2.2.1)$$

$$f_2(E + eV) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E + eV - \mu}{kT}\right) + 1} = f_1(E + eV) \quad (2.2.2)$$

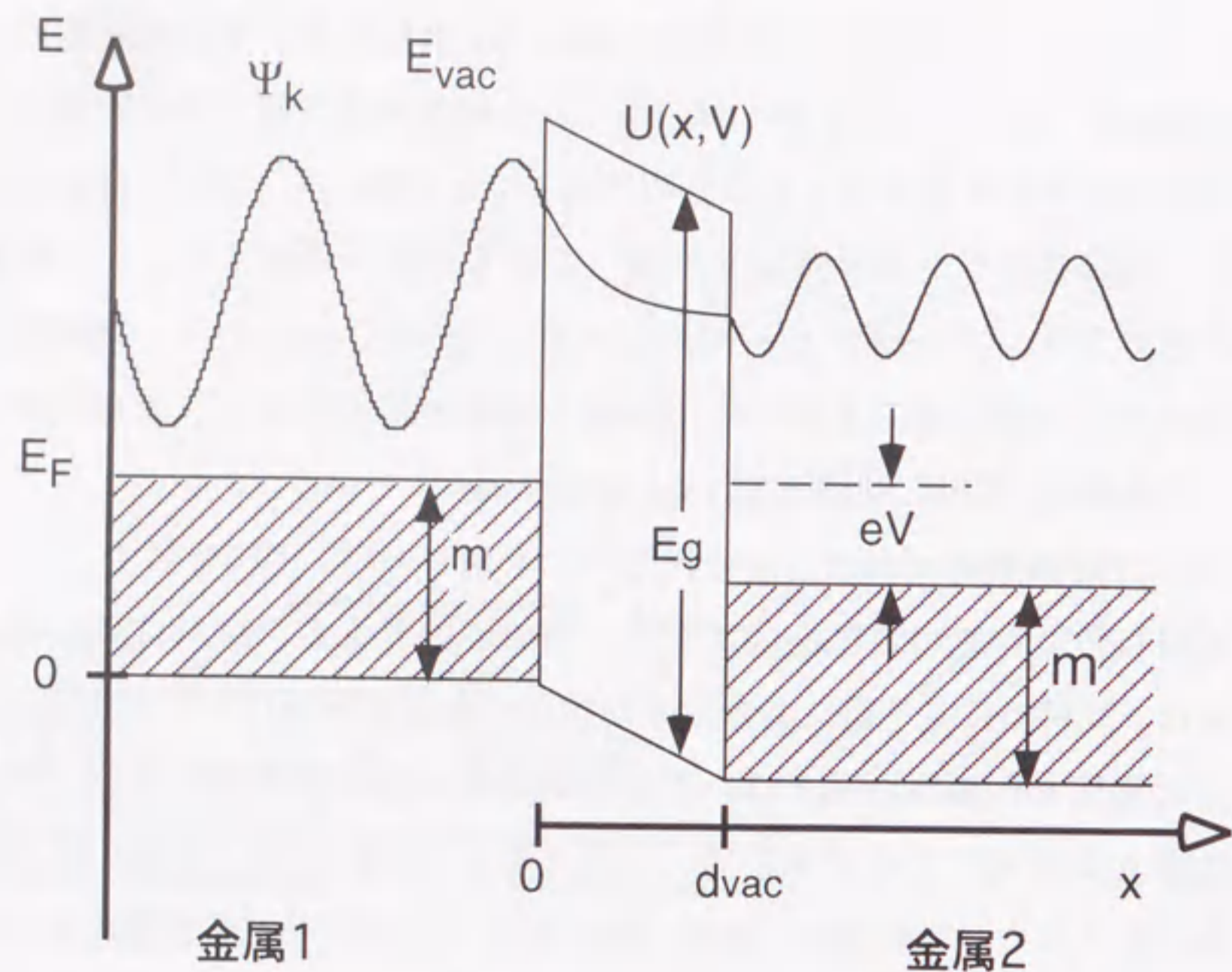


図2.5 真空を介したMIM接合の模式的なエネルギーバンド図。

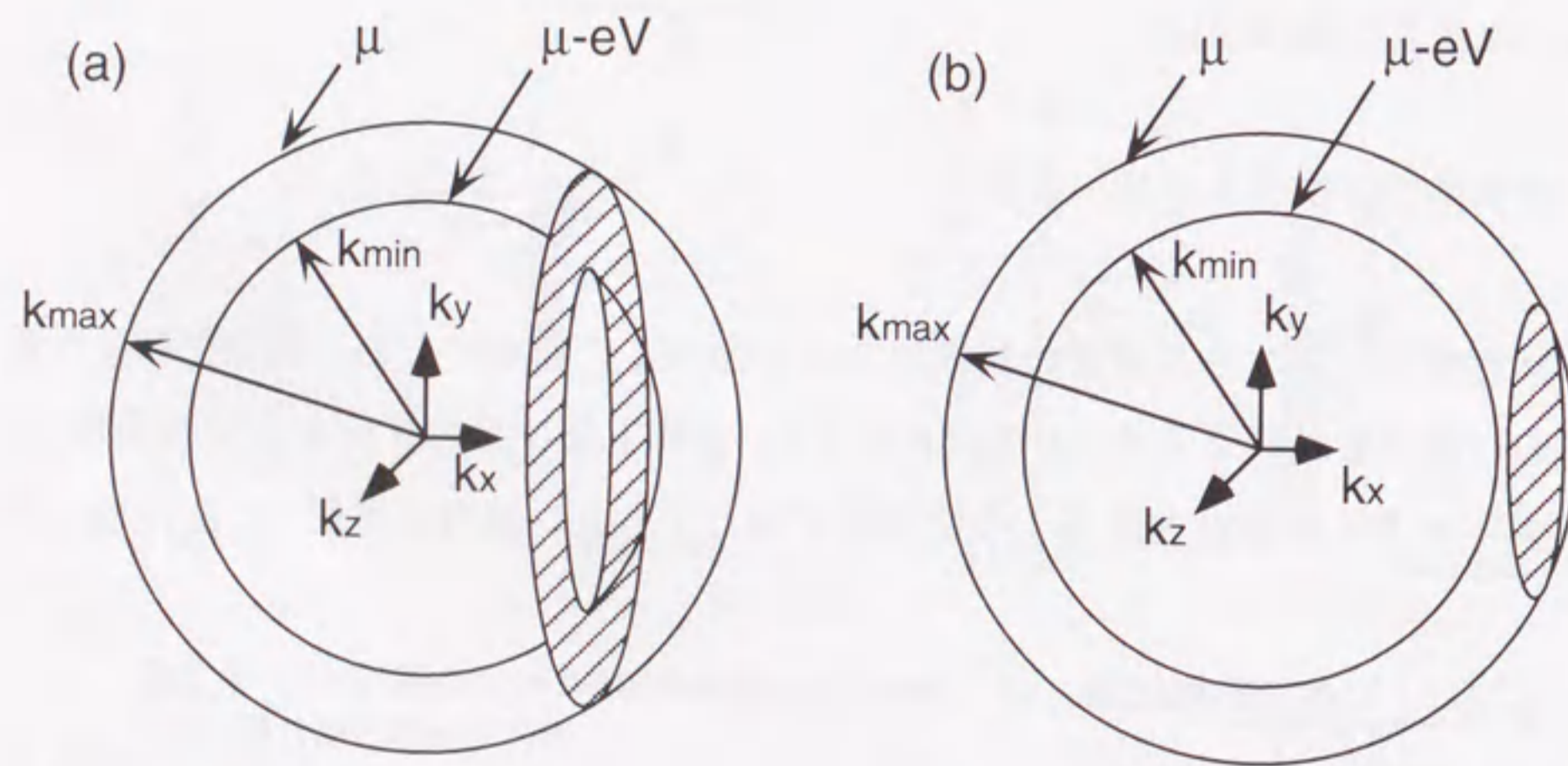


図2.6 トンネル電流に寄与する電子の波数。

と表される。電子がトンネルする方向を x とすると、トンネル電流の式は以下のようになる[5]。

$$J_{12} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint_1 d^2k_t dk_x \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right) D_{12}(E) f_1(E) [1 - f_1(E + eV)] \quad (2.2.3)$$

$$J_{21} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint_2 d^2k_t dk_x \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right) D_{21}(E) f_1(E + eV) [1 - f_1(E)] \quad (2.2.4)$$

$$J = J_{12} - J_{21} = \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^\infty dE_x [f_1(E) - f_1(E + eV)] \iint d^2k_t D(E_x, V) \quad (2.2.5)$$

ここで、 J_{12} 、 J_{21} は各々金属1から金属2及び金属2から金属1へのトンネル電流、 J は全トンネル電流を示す。金属1から2及び金属2から1へのトンネル確率を各々 D_{12} 、 D_{21} とした。 k_t による2重積分は、 yz 面の積分に相当する。ここで、トンネル過程において、全エネルギーの保存とトンネル電子の波数ベクトル k_y 、 k_z が、保存する場合を考える。そのとき、トンネル確率 D_{12} 及び D_{21} は、

$$D_{12} = D_{21} \equiv D \quad (2.2.6)$$

となる。また、

$$dE_x = (\partial E_x / \partial k_x) dk_x \quad (2.2.7)$$

により変数変換を行った。 $T=0K$ のときには、フェルミレベルより上に電子がないので式(2.2.5)の E_x による積分範囲 $[0, \infty]$ は、 $[(\mu - eV), \mu]$ に置き換えられる。また、 k_t による積分範囲は次のように場合分けをする必要がある。

(I) トンネル方向の電子のエネルギーが $\mu - eV$ より小さい場合
トンネル方向の電子の波数 k_x は、

$$k_x < k_{\min} = [(2m/\hbar^2)(\mu - eV)]^{1/2} \quad (2.2.8)$$

の条件を満たす。金属1においてこの波数をもつ電子は、図2.6(a)で示すように、フェルミ球を k_x で切ったリング状の領域に存在する。

(II) トンネル方向の電子のエネルギーが $\mu - eV$ より大きい場合
トンネル方向の電子の波数 k_x は、

$$k_{\min} < k_x < k_{\max} = [(2m/\hbar^2)\mu]^{1/2} \quad (2.2.9)$$

である。このときは、図2.6(b)のようにフェルミ球を k_x で切った面の全ての電子が金属2にトンネルする。

これらを考慮すると式(2.2.5)は、

$$\begin{aligned} J(V) &= \frac{2e\rho_t}{h} \left\{ \int_{\mu-eV}^{\mu} D(E_x, V) \left[\int_0^{\mu-E_x} dE_t \right] dE_x + \int_0^{\mu-eV} D(E_x, V) \left[\int_{\mu-eV-E_x}^{\mu-E_x} dE_t \right] dE_x \right\} \\ &= \frac{2e\rho_t}{h} \left[\int_{\mu-eV}^{\mu} (\mu - E_x) D(E_x, V) dE_x + V \int_0^{\mu-eV} D(E_x, V) dE_x \right] \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

となる。ここで、 ρ_t は、

$$d^2k_t = 2\pi k_t dk_t = (2\pi m_t/\hbar^2) dE_t = (2\pi)^2 \rho_t dE_t \quad (2.2.11)$$

により定められ、トンネル方向と垂直な方向の状態密度である。トンネル方向の状態密度は、トンネル確率 D の E_x による積分項の中に含まれており、後に述べる量子力学的概念とは異なっている。

(2) 量子力学的な全トンネル電流[6]

試料に電圧 V を印加したときにおける、探針側の状態 μ から試料の状態 ν へのトンネルを考える。トンネル電流 I の式は、1次の摂動論で以下のように表される[7]。

$$I = \frac{2\pi e}{h} \sum_{\mu, \nu} \left\{ f(E_\mu) [1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu) [1 - f(E_\mu)] \right\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2.12)$$

ここで、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 $M_{\mu\nu}$ は状態 ψ_μ (探針) と ψ_ν (試料) の間のトンネル行列の成分である。また、

$$E_\mu = E_\nu + eV \quad (2.2.13)$$

である。この式は微小な印加電圧と低温領域において、

$$I = \frac{2\pi}{h} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_{F\mu}) \delta(E_\nu - E_{F\nu}) \quad (2.2.14)$$

と近似できる[6]。但し、 $E_{F\mu}$ 及び $E_{F\nu}$ は、各々探針及び試料のフェルミレベルであり、

$$E_{F\mu} = E_{F\nu} + eV \quad (2.2.15)$$

であるので、

$$I = \frac{2\pi}{h} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_{F\mu}) \delta(E_\nu - E_{F\nu} - eV) \quad (2.2.16)$$

と表される。トンネル行列の要素は、探針の位置 r_t での試料側の波動関数 ψ_ν 及び探針側の波動関数 ψ_μ の振幅に比例し、

$$I \propto \sum_{\mu, \nu} |\psi_\mu|^2 \delta(E_\mu - E_{F\mu}) |\psi_\nu|^2 \delta(E_\nu - E_{F\nu} - eV) \equiv \rho_\mu(E_{F\mu}) \rho_\nu(E_{F\nu} + eV) \quad (2.2.17)$$

と表すことができる。この式は、トンネル電流が探針のフェルミレベルの占有状態密度と試料表面に局在する電子の非占有状態密度の積に比例することを意味している。

μ 及び ν の状態をそれぞれ波数 k 及び q で表わすと[5]、式(2.2.14)は、

$$I = \frac{2\pi e}{h} \sum_{k, q} \left\{ f(E_k) [1 - f(E_q)] - f(E_q) [1 - f(E_k)] \right\} |M_{kq}|^2 \delta(E_q + V - E_k) \quad (2.2.18)$$

のように表される。 $k_t=q_t$ の specular なトンネルのみを扱くと、 (k_t, k_x) により (q_t, q_x) が決まる。また、

$$\frac{1}{2\pi} \int dq_x = \frac{1}{2\pi} \int \frac{1}{\partial E / \partial q_x} dE_x \quad (2.2.19)$$

となる。その結果、

$$I = \frac{e}{\hbar} \sum_k \frac{1}{\partial E / \partial q_x} |M_{kq}|^2 \{f(E_k)[1-f(E_q)] - f(E_q)[1-f(E_k)]\} \quad (2.2.20)$$

と表すことができる。式(2.2.5)と(2.2.20)を比較すると、古典的なトンネル確率 D は、トンネル行列 $|M_{kq}|$ を用いて、

$$D = \frac{1}{(\partial E / \partial k_x)(\partial E / \partial q_x)} |M_{kq}|^2 \quad (2.2.21)$$

と表されることがわかる。

このように、本節では古典的には両側の電極が十分大きく、電子が平面波的な振る舞いをし、接合が理想的で k_t が保存する specular な場合を扱った。その結果、トンネル確率 D の E_x 依存性を考えなければ、接合に平行な状態密度 ρ_t だけが現れる。しかし、この章で示したように量子力学の概念としては、トンネル確率 D は、式(2.2.21)の形で理解すべきものである。

2.2.3 走査型トンネル分光法

STS 測定により得られた I-V 特性から $(dI/dV)/(I/V)$ を計算することにより、試料の状態密度を反映したスペクトルを得ることができる。これは、以下の考察により理解することができる。

第2章 3.2 節の式(2.2.17)において示したように、トンネル電流 $I(V)$ は近似的に

$$I(V) \propto \int_0^{E+eV} \rho_t(E) \rho_s(E) T(E, V) dE \quad (2.2.22)$$

と表すことができる[8]。ここで、 $\rho_t(E)$ 及び $\rho_s(E)$ はエネルギー E における探針及び試料の状態密度であり、 $T(E, eV)$ は電圧 V を試料に印加したときのエネルギー E におけるトンネル確率である。この式より

$$\frac{dI}{dV} \propto e \rho_t(eV) \rho_s(eV) T(eV, eV) + e \int_0^{eV} \rho_t(E) \rho_s(E) \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE \quad (2.2.23)$$

となり、その結果 $(dI/dV)/(I/V)$ は、

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{\rho_t(E) \rho_s(E) + \int_0^{eV} \frac{\rho_t(E) \rho_s(E)}{T(eV, eV)} \frac{d}{d(eV)} [T(E, eV)] dE}{\frac{1}{eV} \int_0^{eV} \rho_t(E) \rho_s(E) \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (2.2.24)$$

と表されることがわかる。

トンネル確率 $T(E, eV)$ は WKB 近似によると以下のように表すことができる[4]。

$$T(E, eV) = \exp(-2K) \quad (2.2.25)$$

ここで、 K は幅 d のトンネル障壁 $U(x, eV)$ に対し

$$K = \int_0^d \kappa(x) dx \quad (2.2.26)$$

と表すことができる。但し、 κ は、

$$\kappa(x) = (1/\hbar) \sqrt{2m[U(x, eV) - E]} \quad (2.2.27)$$

の式により定義される。印加電圧が小さく障壁が矩形で近似できるとき、式(2.2.25)は、

$$T(E, eV) = \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m[U - E]}\right\} \quad (2.2.28)$$

$$T(eV, eV) = \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m[U - eV]}\right\} \quad (2.2.29)$$

のように表すことができる。

試料に正の電圧を印加したとき ($V > 0$)、電子は探針から試料へトンネルする。トンネル確率は、 $E = eV$ で最大となるため、探針のフェルミレベルからのトンネル電流が支配的となる。 $T(E, eV)/T(eV, eV)$ は、近似的に 1 となり、式(2.2.24)の分子第 2 項及び分母の指数関数的な距離及び電圧への強い依存性は打ち消される。そのため、式(2.2.24)の分母は電圧の小さいときには、状態密度を規格化する項として作用する。式(2.2.24)の分子第 2 項はバックグラウンドとして作用し、電圧の小さいときは無視できる。

試料に負の電圧を印加したとき ($V < 0$)、電子は試料から探針へトンネルする。このときトンネル確率は $E = 0$ で最大となり、バックグラウンドとして作用する式(2.2.24)の分子第 2 項は、 $T(E, eV)/T(eV, eV)$ のオーダーの値を持つことになる。この値は、試料-探針間の距離及び電圧が、大きくなると共に増大する。このため、フェルミレベルより深い占有状態ほど、STS 測定による状態密度の評価が困難になると考えられる。

本実験で探針として用いたタンゲステンの状態密度は、半導体に対して十分に大きく [9]、一定であると近似できる。その結果、式(2.2.24)は、

$$\frac{dI/dV}{I/V} \approx \frac{\rho_s(E)}{eV \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_s(E) dE} \quad (2.2.30)$$

となり、試料表面の状態密度を反映していることがわかる。

以上のことから、低電圧では、状態密度を反映したスペクトルが得られるが、高電圧側の STS スペクトルでは、絶対値を比較することはできず、その変化のみを議論すべきである。

2.2.4 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法 (AES) は、感度に優れた表面の組成分析の手段として幅広く用いられている。この分光法は、オージェ電子放出過程を経て真空中に放出された電子のエネルギーが元素に固有の値を持つことを利用し、定量的な組成分析を行うことができる。

図 2.7 にオージェ電子放出過程の模式図を示す。 E_{Auger} はオージェ電子のエネルギー、 E_F はフェルミレベル、 E_K 、 E_{L1} 及び $E_{L2,3}$ はそれぞれ K 殻、L1 殻、L2,3 殻のエネルギー、そして ϕ_w は仕事関数である。試料に電子線を照射すると、内殻電子がイオン化され、空準位 (K 殻) が生成される。この空準位は、それよりも外殻の L1 殻にある電子がそこに落ちることにより消滅する。このとき $E_{L1} - E_K$ のエネルギーが解放され、このエネルギーは X 線として放出されるか、あるいは外殻 (L2,3) の電子に与えられて真空中に放出されるのに消費される。前者の過程を特性 X 線放出過程、後者の遷移過程をオージェ遷移過程という。また、遷移する内殻準位を特定し、KLL オージェ遷移 (K 殻に空準位が生成し、L 殻から電子が落ち込む) という。真空中に放出された電子をオージェ電子といい、その電子は、

$$E_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} - \phi_w \quad (2.2.31)$$

のエネルギーを持つ。このように、オージェ電子は内殻電子の準位間のエネルギーを反映した運動エネルギーを持つため、元素の同定及び定量評価を行うことができる。オージェ遷移過程の原理からもわかるように AES 法では、内殻電子を持たない水素とヘリウム以外の全ての元素が検出可能である。

2.2.5 X 線光電子分光法

X 線光電子分光法 (XPS) は、光電効果を利用して、物質中の元素組成や結合状態を調べる手法である。図 2.8 に光電子放出過程の模式図を示す。試料に入射したフォトン (X 線) のエネルギーが内殻電子のエネルギーに比べて大きいとき、内殻電

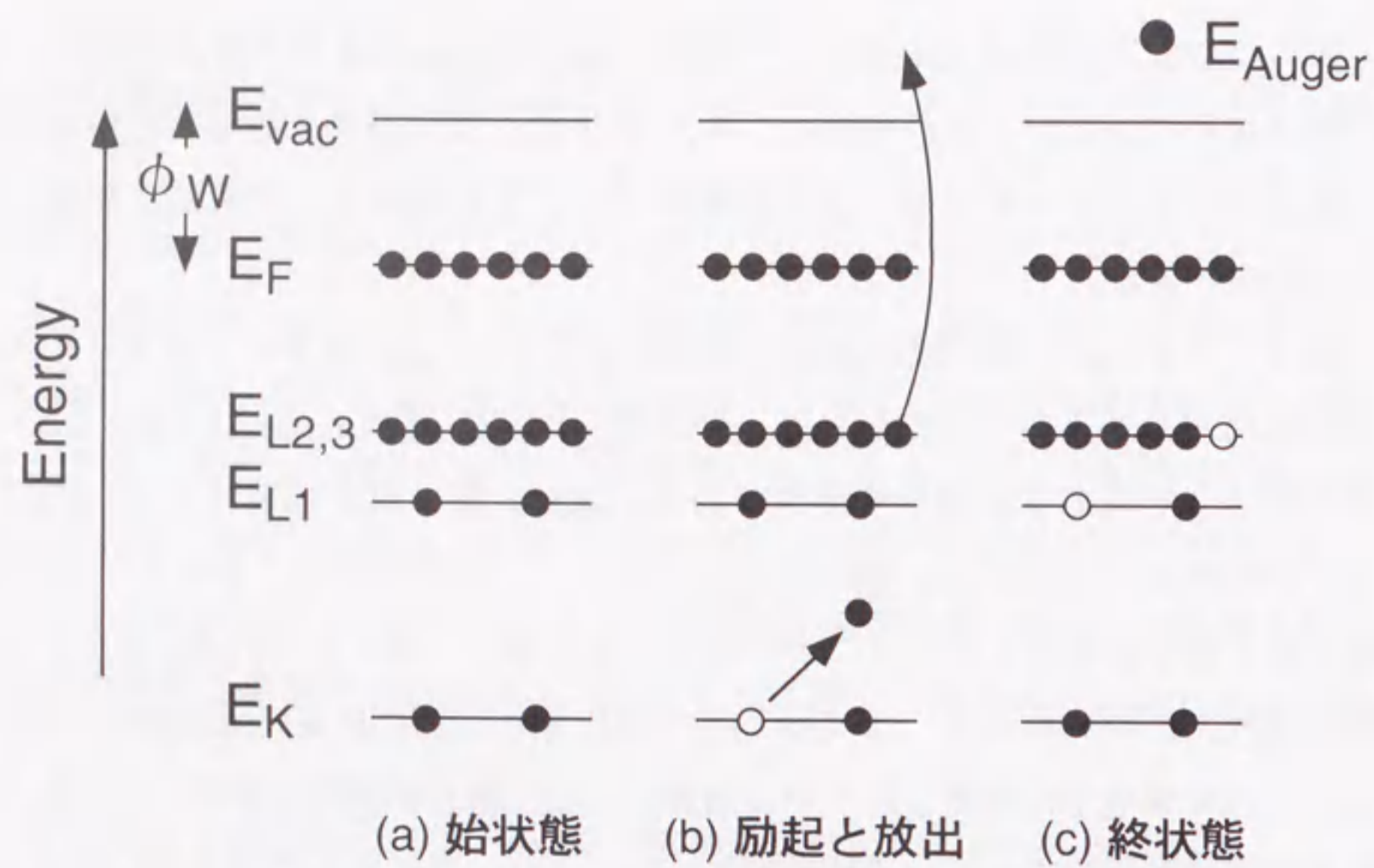


図2.7 オージェ電子放出過程の模式図。

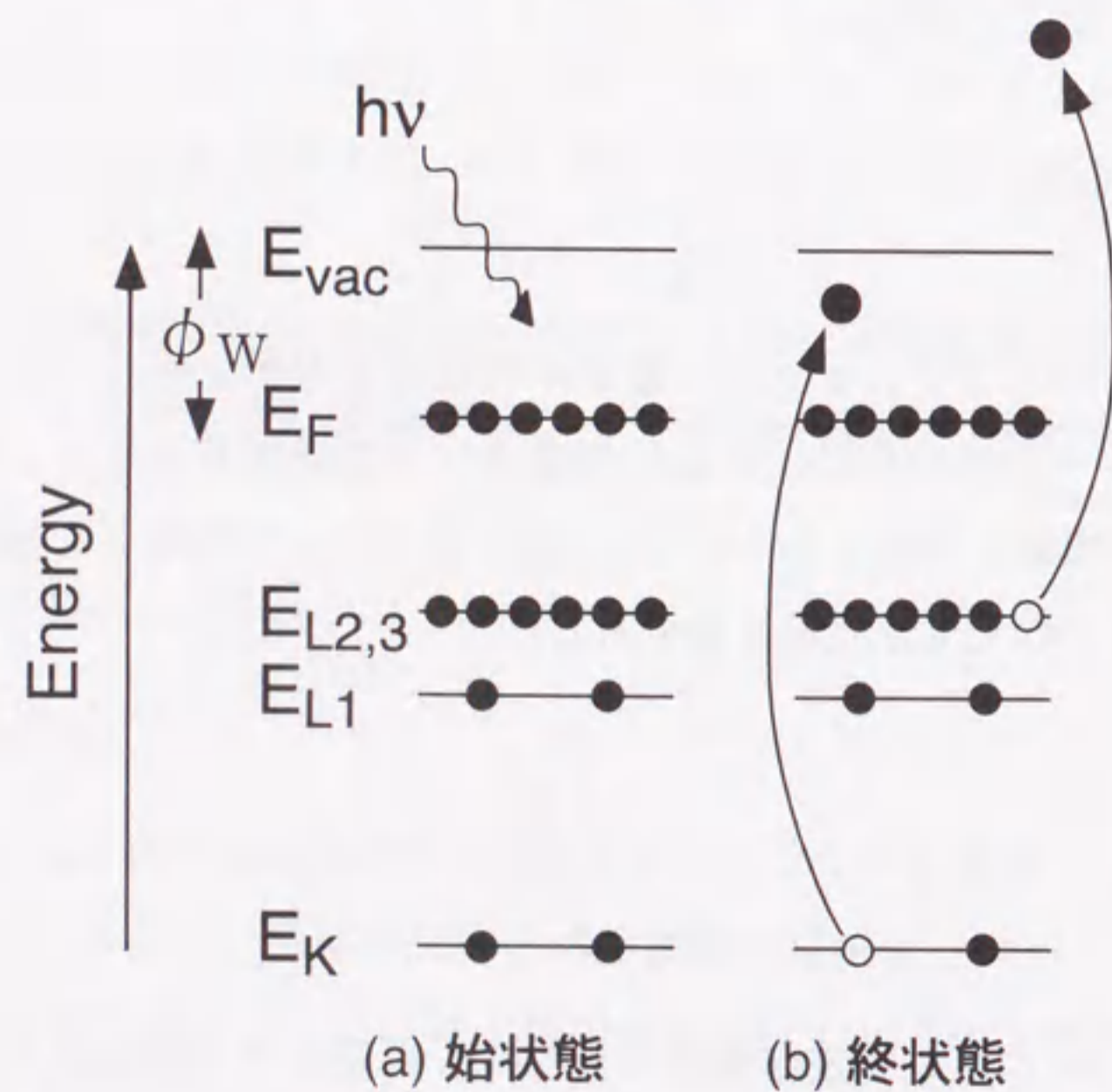


図2.8 光電子放出過程の模式図。

子は、自由電子として試料表面から放出される。このときの電子の運動エネルギー (E_{kin}) は、

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \phi_w \quad (2.2.32)$$

と表すことができる。 $h\nu$ 、 E_{bin} 、及び ϕ_w は、それぞれ入射 X 線のエネルギー、電子の結合エネルギー、及び仕事関数である。内殻電子の結合エネルギーは数十～数百 eV であるため、電子を真空中に放出させるためには数 keV のエネルギーを持った光子が必要である。XPS の分解能は、入射 X 線の単色性とエネルギー分析器の分解能によって決定される。本研究では、入射 X 線として特性 X 線を用いた。X 線源には、マグネシウムとアルミニウムのプレートがあり、そこに 10 keV 程度の電子を衝突させることによって、Mg-K α 線 (1242 eV、自然幅 0.68 eV) または Al-K α 線 (1486.6 eV、自然幅 0.83 eV) が発生する。エネルギーの単色性から、主に Mg-K α 線を用いた。

2.3 測定方法

2.3.1 STM/STS 法

STM 観察及び STS 測定は、超高真空中で行った。STM 観察は、試料電圧を一定に保ち、トンネル電流が設定値になるように探針を動かし試料表面を走査した (constant-current mode)。STS 測定は、試料表面の各点において I-V 測定を行う分光法である。最初に、ある一定の走査電圧において、設定したトンネル電流が得られるように試料と探針の距離を決定した。この時の探針の位置がトポグラフィックデータ (STM 像) となる。その距離及び位置を保ったまま、電圧をある範囲で変化させ、電流-電圧 (I-V) 特性を測定した。次に隣の位置に探針を移し、同じく I-V 特性を測定した。これを繰り返すことにより得られるデータ構造を、図 2.9 に示した。原子分解能を持つ STM 像 (トポグラフィックデータ) の各点についてのトンネル分光が可能のため、表面の局所的な電子状態を評価・判別することが可能である。I-V

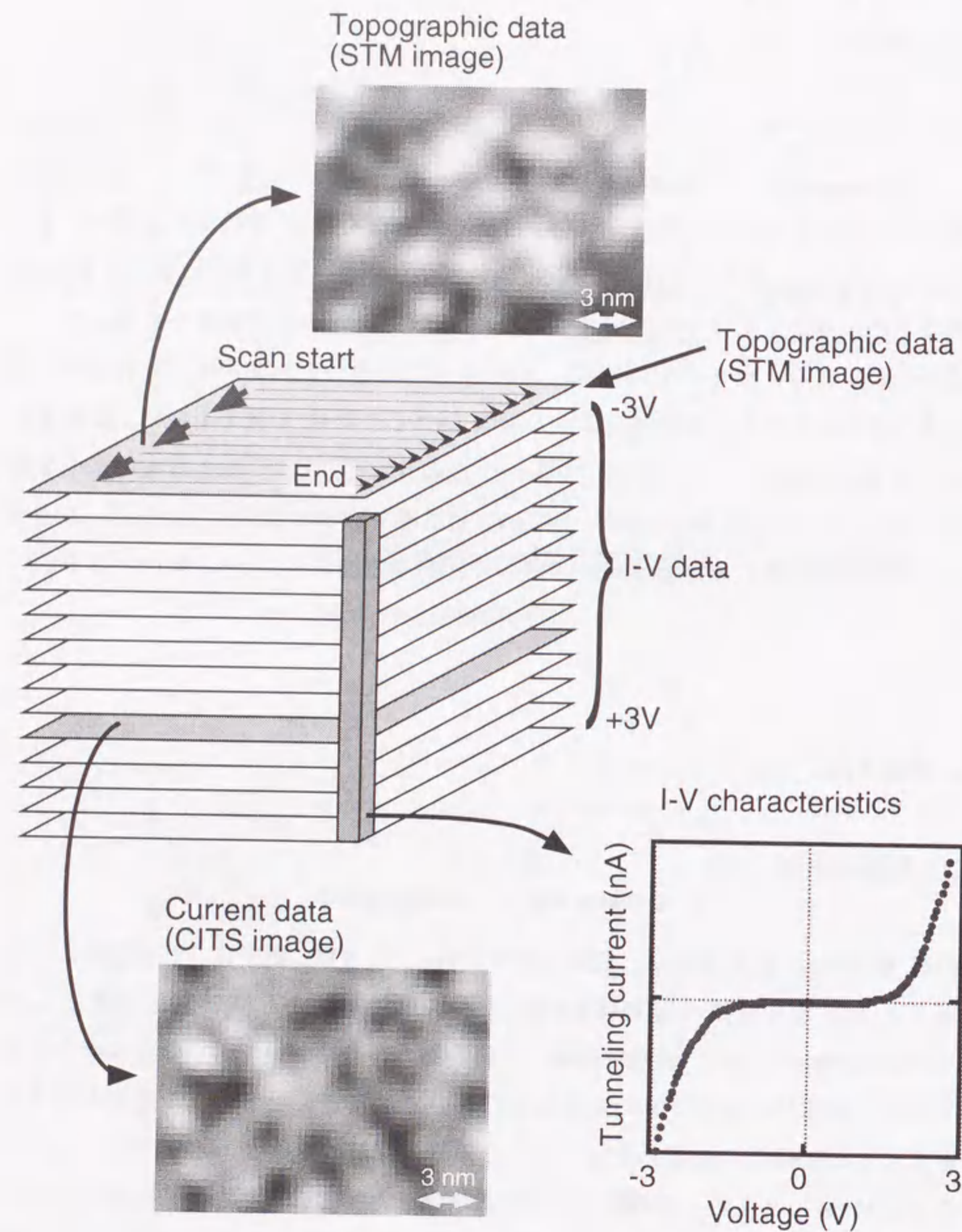


図2.9 STS測定から得られるデータ構造。

特性の S/N 比を大きくするために、本研究では、200~300 点で得られた I-V 特性を平均化して評価した。その際、STM 像において同様の形状を示す点からの I-V 特性のみを平均することにより、局所的な分解能を保持しながら S/N 比を上げることができる。STS 法は、ある電圧で得られた電流値を 2 次元像にする (図中の Current Image) ことによる解析手法も良く用いられるため、CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) 法とも呼ばれる。

探針は、タングステンのワイヤーまたはロッドを、1 規定の NaOH 水溶液による電界研磨で先鋭化することにより作製した。

2.3.2 AES 法及び XPS 法による酸化膜厚の評価方法

酸素の吸着量は、AES 法または XPS 法により評価した。AES 測定における入射電子線のエネルギーは、3keV で行った。XPS 測定は、線源として主に Mg-K α 線を用いた。

以下に、AES 測定により酸化膜厚を評価する方法を述べる。AES 法で検出される十分に厚い未知試料中の元素 j からの微分スペクトルの強度 I_j^{unk} は、オージェ電子の脱出深さが一次電子線の進入深さに比べて十分大きいとき、

$$I_j^{unk} \approx S_j^{unk} \cdot I_p \cdot \int_0^{\infty} \exp\left[\frac{-x}{\cos\phi \cdot \lambda_j^{unk}(E_A)}\right] dx \quad (2.4.2)$$

と表される[10]。但し、

- x : 表面からの深さ
- I_p : 一次電子線の強度
- ϕ : 検出器への入射角度
- E_A : オージェ電子のエネルギー
- $\lambda_j^{unk}(E_A)$: オージェ電子の未知試料中の脱出深さ

である。添字の unk は未知試料 (unknown) を示す。 S_j^{unk} は相対感度係数であり、

$$S_j^{unk} \equiv X_j \cdot n_j^{unk} \cdot \sigma_j(E_p, E_c) \cdot \omega_{\lambda} \cdot R_j^{unk}(E_p, E_c, \theta) \cdot B^{unk} \cdot T(E_A) \cdot D(E_A) \quad (2.4.3)$$

と表される。ここで、

- X_j : 元素 j の濃度
- n_j : 試料の原子密度
- $\sigma_j(E_p, E_c)$: エネルギー E_c の内殻電子がエネルギー E_p の一次電子線により励起される確率
- ω_A : イオン化された電子がオージェ遷移を起こす確率
- $R_j(E_p, E_c, \theta)$: 一次電子線を θ の角度から入射したとき背面散乱電子により生成されるオージェ電子強度の補正項
- B : 試料の表面粗さに起因する項
- $T(E_A)$: エネルギー E_A の電子に対する分光器の透過率
- $D(E_A)$: エネルギー E_A の電子に対する検出器の検出効率

である。一方、同一測定条件のもとで観測される厚さ x の純元素 j からのオージェ電子強度 F_j^{unk} は、

$$F_j^{unk} = \frac{n_j^{std} \cdot R_j^{std}(E_p, E_c, \theta) \cdot \lambda_j^{std}(E_A)}{n_j^{unk} \cdot R_j^{unk}(E_p, E_c, \theta) \cdot \lambda_j^{unk}(E_A)} \quad (2.4.4)$$

と表される。添字の std は標準試料 (standard) を示す。

清浄なシリコン基板で観測されるシリコン原子からのオージェ電子強度 I_{Si}^{Si} は、基板の厚さを無限大とすることにより、

$$I_{Si}^{Si} = S_{Si}^{Si} \cdot I_p \cdot \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{x}{\cos\phi \cdot \lambda_{Si}^{Si}(E_A)}\right] dx \approx S_{Si}^{Si} \cdot I_p \cdot \cos\phi \cdot \lambda_{Si}^{Si}(E_A) \quad (2.4.5)$$

と表すことができる。一方、オージェ電子の脱出深さより十分厚いシリコン酸化膜から検出される、酸化膜中のシリコン原子及び酸素原子からのオージェ電子強度 $I_{Si}^{SiO_2}$ 及び $I_O^{SiO_2}$ は、それぞれ、

$$I_{Si}^{SiO_2} = S_{Si}^{SiO_2} \cdot I_p \cdot \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{x}{\cos\phi \cdot \lambda_{Si}^{SiO_2}(E_A)}\right] dx \approx S_{Si}^{SiO_2} \cdot I_p \cdot \cos\phi \cdot \lambda_{Si}^{SiO_2}(E_A) \quad (2.4.6)$$

$$I_O^{SiO_2} = S_O^{SiO_2} \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A) \cdot I_p \cdot \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{x}{\cos\phi \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A)}\right] dx \approx S_O^{SiO_2} \cdot I_p \cdot \cos\phi \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A) \quad (2.4.7)$$

と表すことができる。新たに、

$$R_{Si}^{Si} = S_{Si}^{Si} \cdot \lambda_{Si}^{Si}(E_A) \quad (2.4.8)$$

$$R_{Si}^{SiO_2} = S_{Si}^{SiO_2} \cdot \lambda_{Si}^{SiO_2}(E_A) \quad (2.4.9)$$

$$R_O^{SiO_2} = S_O^{SiO_2} \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A) \quad (2.4.10)$$

と置くと、式(2.4.5-6)から、

$$R_{Si}^{SiO_2} = R_{Si}^{Si} \cdot \frac{I_{Si}^{SiO_2}}{I_{Si}^{Si}} \quad (2.4.11)$$

$$R_O^{SiO_2} = R_{Si}^{Si} \cdot \frac{I_O^{SiO_2}}{I_{Si}^{Si}} \quad (2.4.12)$$

となる。 R_{Si}^{Si} は 0.35 である[11]。また、本実験では十分に厚い酸化膜からのシリコン原子及び酸素原子によるオージェ電子の強度を測定し、シリコンの清浄表面のそれと比較した結果、式(2.4.11-12)を用いることで $R_{Si}^{SiO_2}$ 及び $R_O^{SiO_2}$ を求め、各々 0.077 及び 0.12 と決定した。

この値を用い、試料に吸着した酸素原子数の評価を以下の様に行った。図 2.10 のように、極薄酸化膜 (酸化膜厚 d_{ox}) が均一に形成されているとすると、酸化膜中の酸素原子から放出されるオージェ電子の強度 $I_O^{SiO_2}$ は、式(2.4.7)の積分範囲を $[0, -d_{ox}]$ にすることで求められ、

$$I_O^{SiO_2} = S_O^{SiO_2} \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A) \cdot I_p \cdot \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-d_{ox}}{\cos\phi \cdot \lambda_O^{SiO_2}(E_A)}\right] \right\} \quad (2.4.13)$$

となる。一方、バルク中のシリコン原子から放出されるのオージェ電子の強度は、

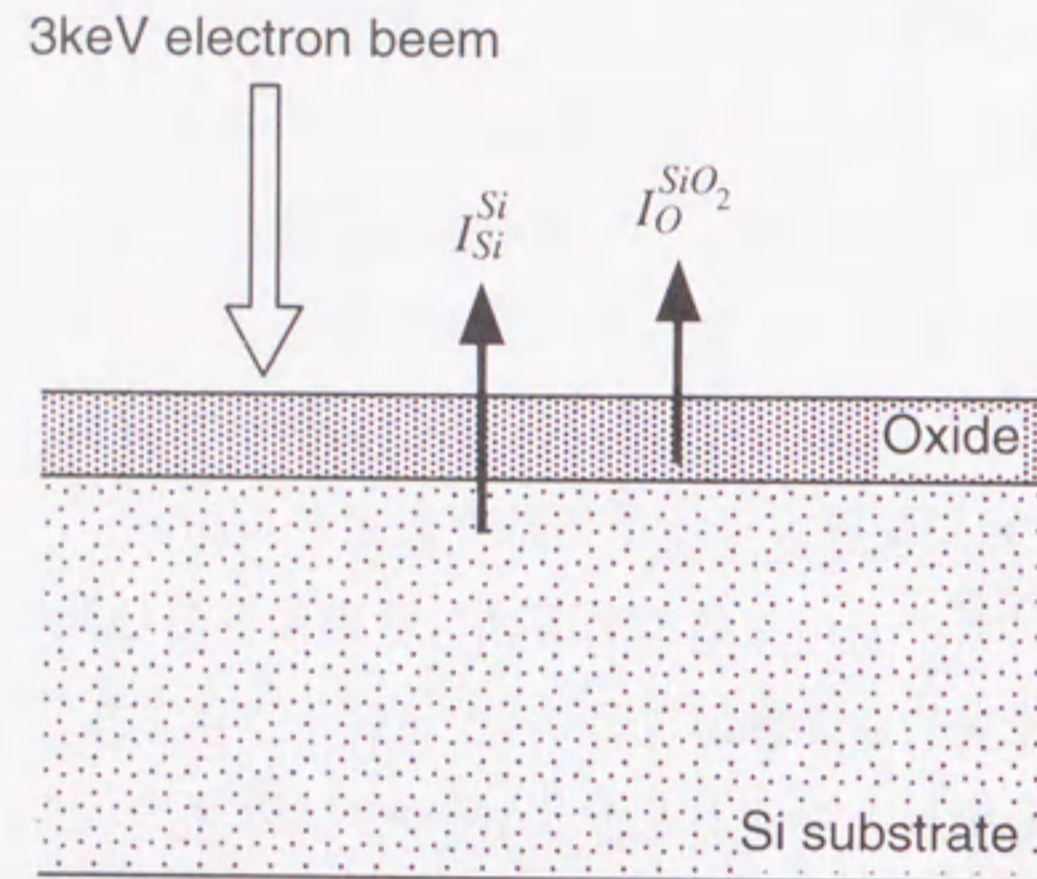


図2.10 電子線の入射により検出されるシリコン及び酸素原子からのオージェ電子。

式(2.4.5)に酸化膜中を透過するときの係数を掛け、

$$I_{Si}^{Si} = S_{Si}^{Si} \cdot I_p \cdot \cos \phi \cdot \lambda_{Si}^{Si}(EA) \cdot \int_0^{d_{ox}} \exp\left[-\frac{x}{\cos \phi \cdot \lambda_{Si}^{SiO_2}(EA)}\right] dx \approx S_{Si}^{Si} \cdot \lambda_{Si}^{Si}(EA) \cdot I_p \cdot \cos \phi \quad (2.4.14)$$

となる。酸化膜中のシリコン原子によるオージェ電子は、化学シフトするため、バルクのシリコン原子と区別することができる。その結果、

$$\frac{I_O^{SiO_2}}{I_{Si}^{Si}} = \frac{R_O^{SiO_2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-d_{ox}}{\cos \phi \cdot \lambda_O^{SiO_2}(EA)}\right] \right\}}{R_{Si}^{Si} \cdot \exp\left[\frac{-d_{ox}}{\cos \phi \cdot \lambda_{Si}^{SiO_2}(EA)}\right]} \quad (2.4.15)$$

と表すことができ、上式を用いて膜厚 d_{ox} を評価することができる。本実験で用いた検出器は CMA (Cylindrical Mirror Analyzer) であり、入射角度 ϕ は 42° である。電子の脱出深さは経験式[12,13]から求め、 $\lambda_{Si}^{SiO_2}$ (91eV) 及び $\lambda_O^{SiO_2}$ (512eV) の値として、各々 0.91nm 及び 1.98nm を用いた。

本論文で示す膜厚は、式(2.4.15)から求めた d_{ox} から酸素原子の数を見積もり、Si(100)面の1層のシリコン原子の数で規格化し、その単位を ML と定義した。1.0ML は、 SiO_2 の膜厚にして概ね 0.15nm に相当する。また、2.0ML 以下の初期の吸着領域に関しては、吸着領域と未吸着領域を考慮に入れた式（ここでは示していない）を用いて吸着量の評価を行った。

参考文献

- [1] J. A. Stroscio and W. J. Kaiser: *Scanning Tunneling Microscopy* (Academic Press, 1993).
- [2] C. J. Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, 1993).

- [3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [4] E. L. Wolf: *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 1985).
- [5] 竹内義尚、御子柴宣夫 共編：トンネル現象の物理と応用（培風館、1987年）
- [6] J. Tersoff and D. R. Hamann: *Phys. Rev. B* **31** (1984) 805.
- [7] J. Bardeen: *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57.
- [8] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein: *Surf. Sci.* **181** (1987) 295.
- [9] Landolt-Bornstein: *Solid State Physics Vol. 24 Physics of Solid Surfaces* (Springer-Verlag).
- [10] 志水隆一、吉原一紘編：実用オージェ電子分光法（共立出版、1989年）
- [11] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, 1976).
- [12] I. Lindau and W. E. Spicer: *J. Electron Spectrosc.* **3** (1974) 409.
- [13] R. Flitsch and S. I. Raider: *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975) 305.

第3章

Si(100)-2x1 清浄表面の初期酸化過程

第3章 Si(100)-2x1 清浄表面の初期酸化過程

3.1 はじめに

第1章において述べたように、シリコン表面のマクロスコピックな酸化過程に関しては、これまで様々な手法を用いて研究されてきた。本章では、STM/STS を用いた局所的な電子状態と酸化膜のバンド形成過程について検討した結果について述べる。

まず初めに、酸化前の表面である Si(100)-2x1 清浄表面の局所的な電子状態について詳細に検討する。特に、本章では酸化に伴う表面電子状態の変化を基に初期酸化過程を考察していくため、これらの正確な把握は重要である。その後、清浄表面の初期酸化過程について議論する。

3.2 実験方法

本章の実験は、超高真空 STM 装置 (STM-A) において行った。装置の詳細については、第2章 2.1.1 節の図 2.1 において述べた。試料として、FZ (Floating Zone) 法により作製されたノンドープの n 型 Si(100)面 (抵抗率: 1-2 k Ω cm) を用いた。基板を約 5x13 mm² の大きさに切り出した後、アセトン及びメタノールで各々 10 分の超音波洗浄を行い、真空装置内に導入した。傍熱ヒーターによる試料ホルダーの脱ガスの後、約 800°C で 8 時間以上の通電加熱をすることにより、試料の脱ガス (プレアニール) を行った。その後、真空度を 5 \times 10⁻⁸ Pa 以下に保持しながら 1100°C での通電加熱を 2 分間行うことにより試料を清浄化し、Si(100)-2x1 表面を形成した。試料は、1100°C から室温まで約 60 分かけて徐冷した。この方法により、表面のダイマー欠損等の欠陥が 3% 程度の良好な Si(100)-2 \times 1 表面を作製した。

清浄表面の酸化は、分子状及び原子状酸素により室温で行った。酸素はバリアブルリークバルブを介して超高真空中へ導入し、1 \times 10⁻⁶~1 \times 10⁻⁴ Pa の分圧で、1~10⁴ L の酸素を試料表面に曝露した。ここで、1L は、圧力 1.3 \times 10⁻⁴ Pa の気体を表面に 1

秒間曝露する量として定義され、概ね表面の全ての原子が気体分子の衝突を一度だけ受ける量である。酸化速度を上げるために 10^4 L の酸素を露出したときには原子状酸素を用い、その他の酸化は分子状酸素により行った。原子状酸素は、タングステンフィラメントで解離することにより生成した。

3.3 Si(100)-2x1 清浄表面の構造及び電子状態

実際の表面における原子の配列は、一般にバルク構造の断面である理想的な配列とは異なっている。これは原子の周期的な配列が途切れ、表面第1層の原子がダングリングボンド（未結合手）を持つことに起因する。ダングリングボンドは極めて活性であり、エネルギー的に不安定である。表面の原子はエネルギー的に安定化するために、ダイマー（2量体）を形成する等、バルクとは異なる構造をとることが多い。これを表面再構成と呼ぶ。この表面再構成は、第3層以上にまで及ぶ場合がある[1]。

Si(100)面の理想的な配列（バルク構造の切断面）において、表面第1層のシリコン原子は2つのダングリングボンドを持っている。この表面第1層のシリコン原子は隣接する原子と2重結合し、ダイマーを作ることによりエネルギー的に安定化する。図3.1に、Si(100)-2x1 清浄表面の原子配列及び Si ダイマー原子の結合状態を模式的に示した。この2重結合は、 π 結合と σ 結合から成る[2]。ダイマーは[011]またはそれと直交する方向に並び、それをダイマー列という。この表面構造は、ウッドの表記法[3]により Si(100)-2x1 と表わされる。Hamers と Köhler は、Si(100)-2x1 清浄表面に存在する欠陥の電子状態を STM により詳細に検討し、大きく3種類に分類した[4]。その3種類の欠陥を図3.1中に示した。A型及びB型欠陥は、それぞれ Si ダイマー及び隣接する2つの Si ダイマーが抜けている欠陥である。C型欠陥に関しては幾つかのモデルが提案されているが[4, 5]、その一つは隣接する2つの Si ダイマーの片側の Si 原子が抜けている構造である。

図3.2に Si(100)-2x1 清浄表面の STM 像を示す。試料電圧は、(a) -1.5V 及び (b) +1.5V であり、それぞれ表面原子の占有及び非占有状態の電子状態を反映している。STM 像には、ダイマー列、表面欠陥、及びステップが明瞭に観察される。表面は、

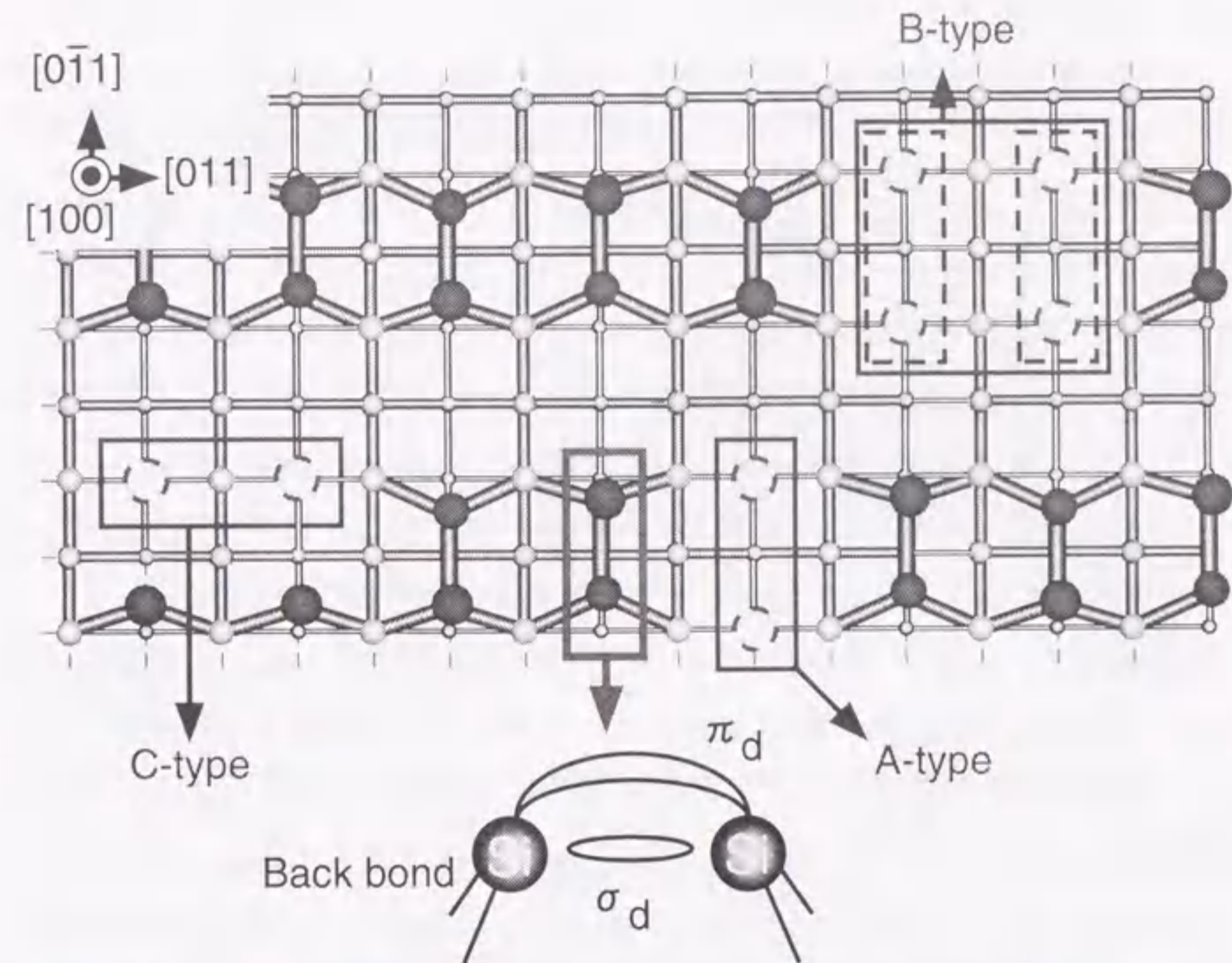


図3.1 Si(100)-2x1 清浄表面の原子配列及び Si ダイマーに起因する結合電子状態。

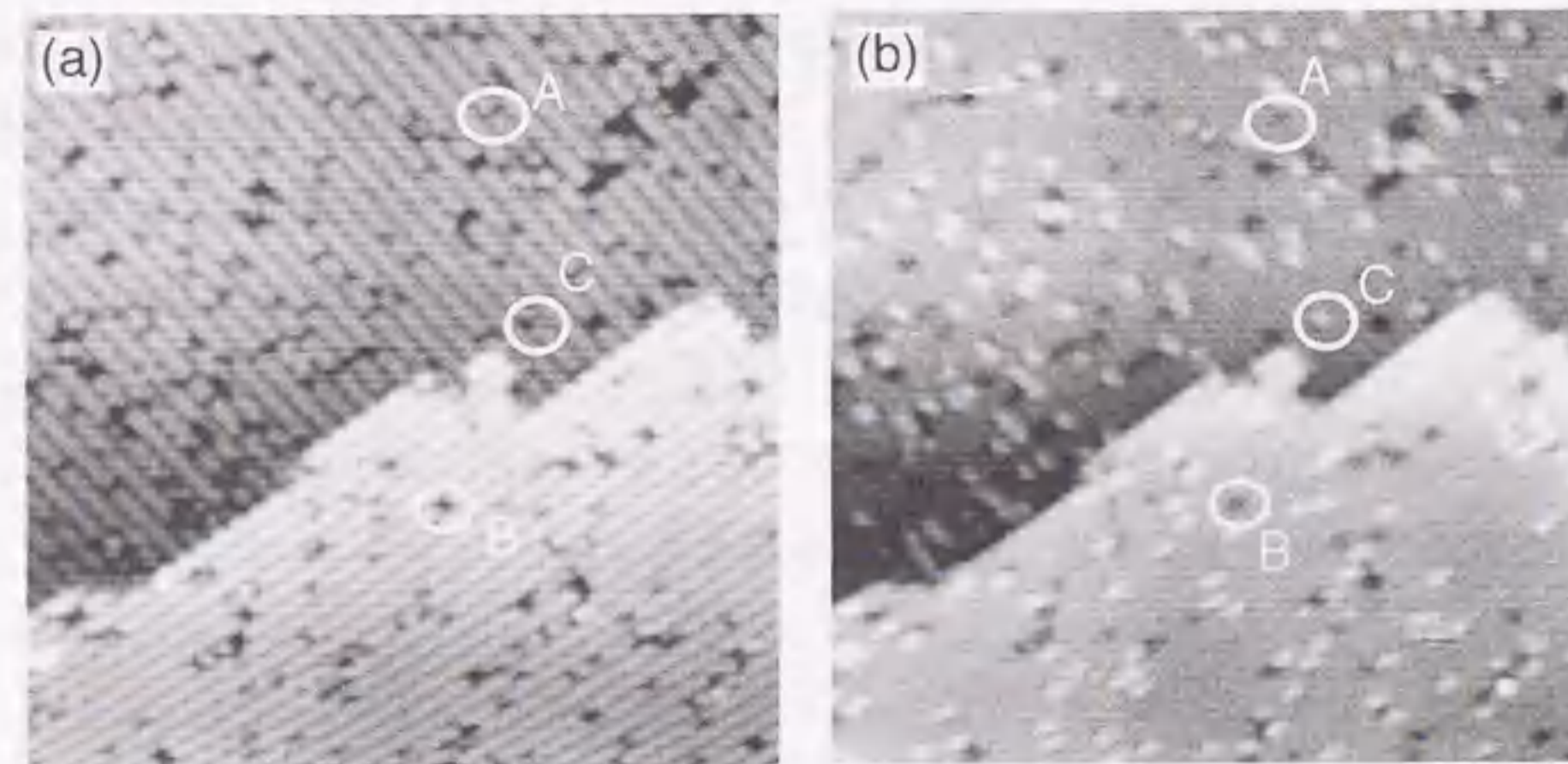


図3.2 Si(100)-2x1 清浄表面の STM 像。観察の試料電圧は、(a) -1.5V 及び +1.5V。清浄表面上に存在する代表的な欠陥 (A、B、及びC型欠陥) を丸枠で示した。

2x1 構造の領域と 1x2 構造の領域が交互に並んだダブルドメイン構造を持つ。隣り合うステップの高低差は単結晶 Si の格子定数 (0.543 nm) の 4 分の 1 であり、1 原子層高さのステップ (シングルステップ) である。表面のテラス及びステップ構造は、一般に試料の (100) 面からの微斜角及び微斜方向によって決まり、4° 以上傾いた基板においてはダブルステップ構造を持つことが報告されている[6]。図 3.2 中に、前述の A 型、B 型及び C 型欠陥を丸で示してある。A 型及び B 型欠陥は、正バイアス及び負バイアスの双方で暗く観察されるのに対し、C 型欠陥は、正バイアスでは明るく、負バイアスでは暗く観察される。これは、C 型欠陥が表面のダングリングボンドを残した構造であることに起因し、反応性が高いことを意味する。実際、C 型欠陥は初期の酸素吸着において優先サイトであることが報告されている[7]。

この Si(100)-2x1 表面から得られた STS スペクトルを図 3.3 に示す。縦軸は、 $(dI/dV)/(I/V)$ で示してある。第 2 章 3.3 節で述べたように、STS により得られた I-V 特性から規格化した微分コンダクタンス $(dI/dV)/(I/V)$ を計算することにより、試料の電子状態密度を反映したスペクトルが得られる[8]。横軸は試料に印加した電圧をエネルギーで表示しており、原点はフェルミエネルギーに相当する。実線及び破線は、各々ダイマー列上及びダイマー間から得られたスペクトルである。各スペクトルは、S/N 比を上げるため、約 200 本のスペクトルを平均したものである。スペクトルには、-0.7eV、+0.3eV 及び +1.2eV にピークが確認され、それぞれ π_d 結合、 π_d^* 反結合状態及びバックボンドに起因した反結合状態に対応していると考えられる[9]。これは、Hamers らによる実験結果とも一致している[7]。特にバックボンドに起因した反結合状態は、ダイマー列上のスペクトルには見られず、ダイマー列間のみで観測されることが判る。この STS スペクトルの局所依存性は、本研究において初めて見出されたものであり、図 3.1 に示した 2x1 構造に局在する結合状態を良く説明している。また、これらの結果は、STM 及び STS を組み合わせることにより 0.5nm 程度離れた局所的な電子状態の分光が可能であることを示している。

3.4 初期酸化過程

図 3.4 は、(a)シリコン清浄表面と、その表面を(b)1.0L 及び(c)4.5L の酸素雰囲気

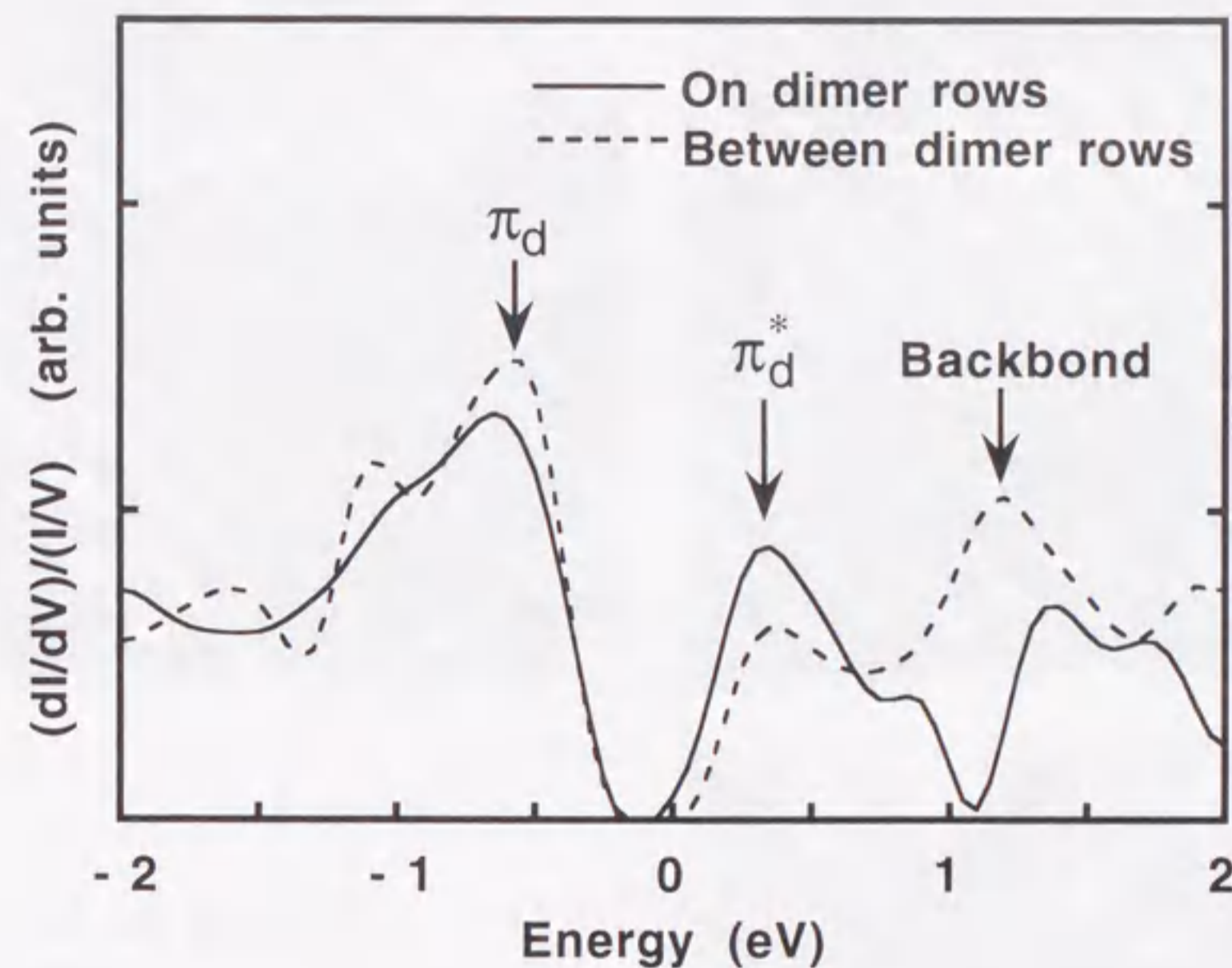


図3.3 Si(100)-2x1清浄表面から得られたSTSスペクトル。実線及び破線は、それぞれダイマー列上及びダイマー列間でのスペクトルである。

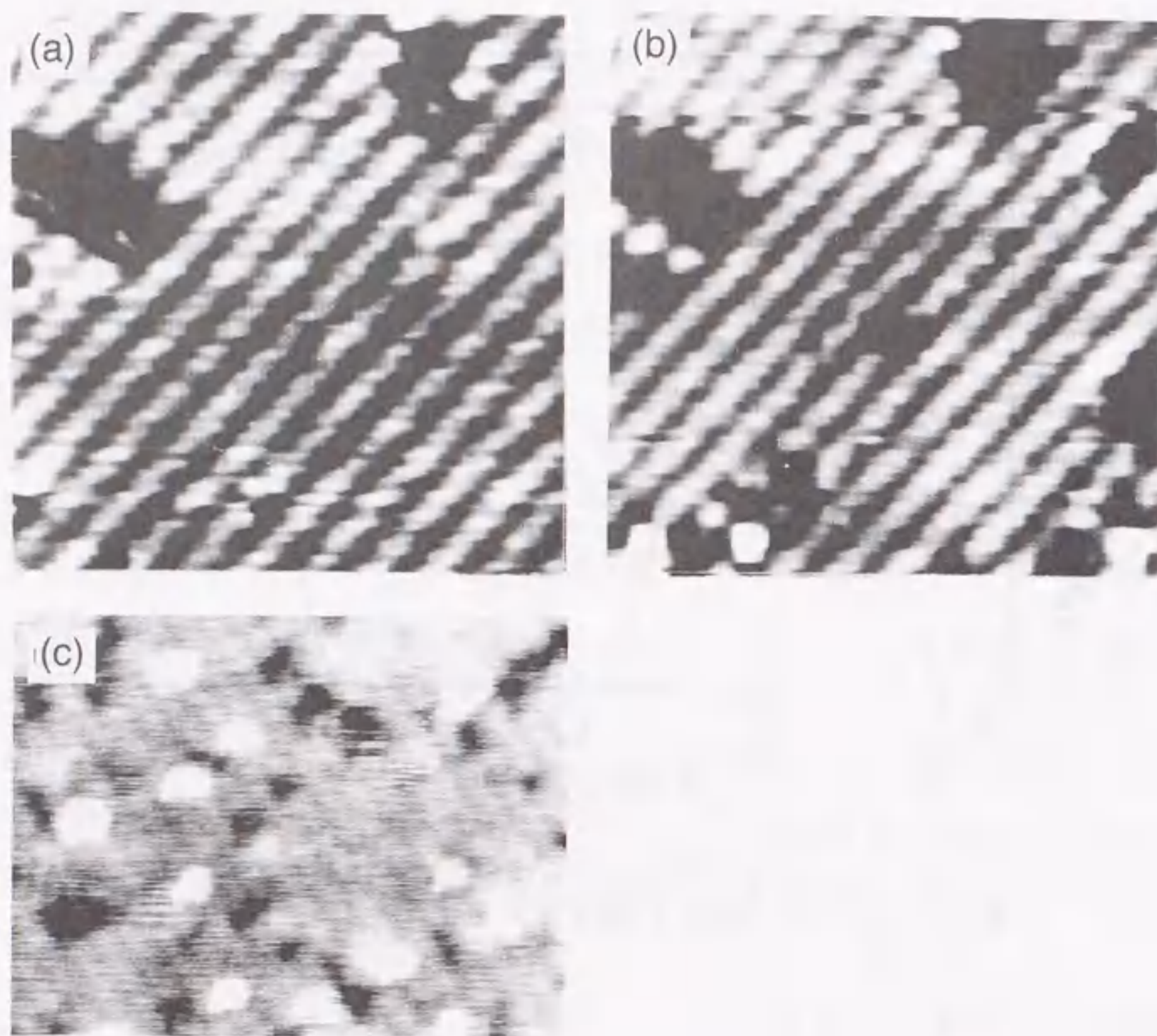


図3.4 酸素露出に伴う表面の変化。(a)はSi(100)-2x1 清浄表面、(b)及び(c)は、それぞれ1L及び4.5Lの酸素に曝した表面。(a)及び(b)は、同一の領域を示し、走査領域は、 $10.2 \times 10.2 \text{ nm}^2$ 。(c)の走査領域は、 $23.2 \times 16.1 \text{ nm}^2$ 。

露出した後の STM 像であり、(a) 及び (b) は同一の領域を示している。試料電圧は、それぞれ-1.3V (図 3.4(a)-(b)) 及び-1.4V (図 3.4(c)) である。AES 法によって見積もられた酸素吸着量は、(b)0.03 ML 及び(c)0.2ML であった。1.0L の酸素露出により、清浄表面で観測された欠陥の周囲に暗い領域が広がる一方で、新たに暗い領域及び明るいスポットが生成することがわかる。酸素を 4.5L 露出すると、この暗い領域と明るいスポットはともに増加している (図 3.4(c))。特に、暗い領域は欠陥の周りから広がっていく傾向にあった。図 3.5(a)~(c)は、それぞれ図 3.4(a)~(c)のラインプロファイルである。図 3.5(b)及び(c)の明るいスポット及び暗い領域は、 2×1 領域に対して約 1 層分 ($\sim 0.14 \text{ nm}$) の高低差をもっていることがわかる。図 3.4(b)及び 3.4(c)における明るいスポットは、ともに負の試料電圧、すなわち占有状態像において観察されたものであるが、Si(100)- 2×1 清浄表面の占有状態 STM 像では、明るいスポットは観察されない。従って、これらの明るいスポットは酸化サイトであると考えられる。

図 3.6 は 4.5L 酸素雰囲気中に露出した表面 (図 3.4(c)) の 2×1 領域、 2×1 領域に対し明るい領域及び暗い領域で得られた STS スペクトルである。比較のため、清浄表面から得られたスペクトルを同図に示した。明るい領域ではダングリングボンドに起因した状態密度が減少し、バックボンドに起因する状態も消滅している。ダイマーボンドに酸素が吸着した場合、ダイマーの結合角が傾いた結果、STM 像では片方のシリコン原子が明るく見えることが計算から示唆されており[10]、明るい領域はこの状態に対応していると推測される。しかしながら、バックボンドへの酸素吸着がダイマーボンドより安定であることも実験[11, 12]及び理論計算[13]により報告されており、この領域での酸素の吸着状態を決定するためには、今後のより詳細な検討が必要である。また、 2×1 構造領域のスペクトルにおいて、 π_d 結合及びバックボンドに起因する状態密度が清浄表面の 2×1 構造領域に比べて減少していることから、 2×1 構造を保持したまま酸化が進行していると考えられる。理論計算により、酸素がバックボンドに入った場合においても 2×1 構造が観測される可能性が報告されており[13]、本実験結果と良く符合している。また暗い領域は、欠陥の周囲から広がっていること及びダングリングボンドとバックボンドに起因する状態密度が他の領域と比較して強く現れていることから、酸化サイトではなくエッチングにより生じたものと考えられる。

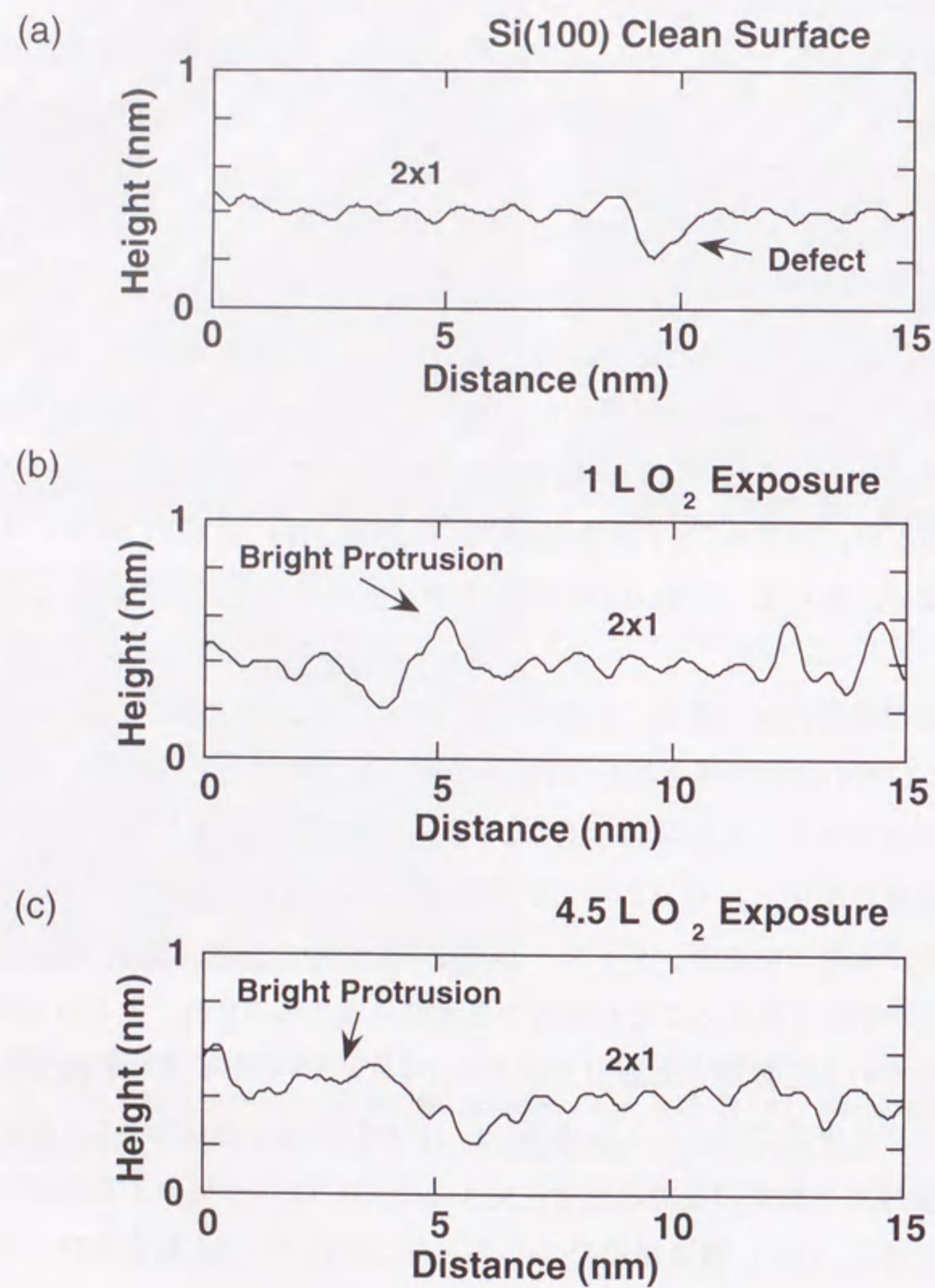


図3.5 酸化によるラインプロファイルの変化。(a) ~ (c) は、それぞれ図3.4 (a) ~ (c) のSTM像におけるものである。

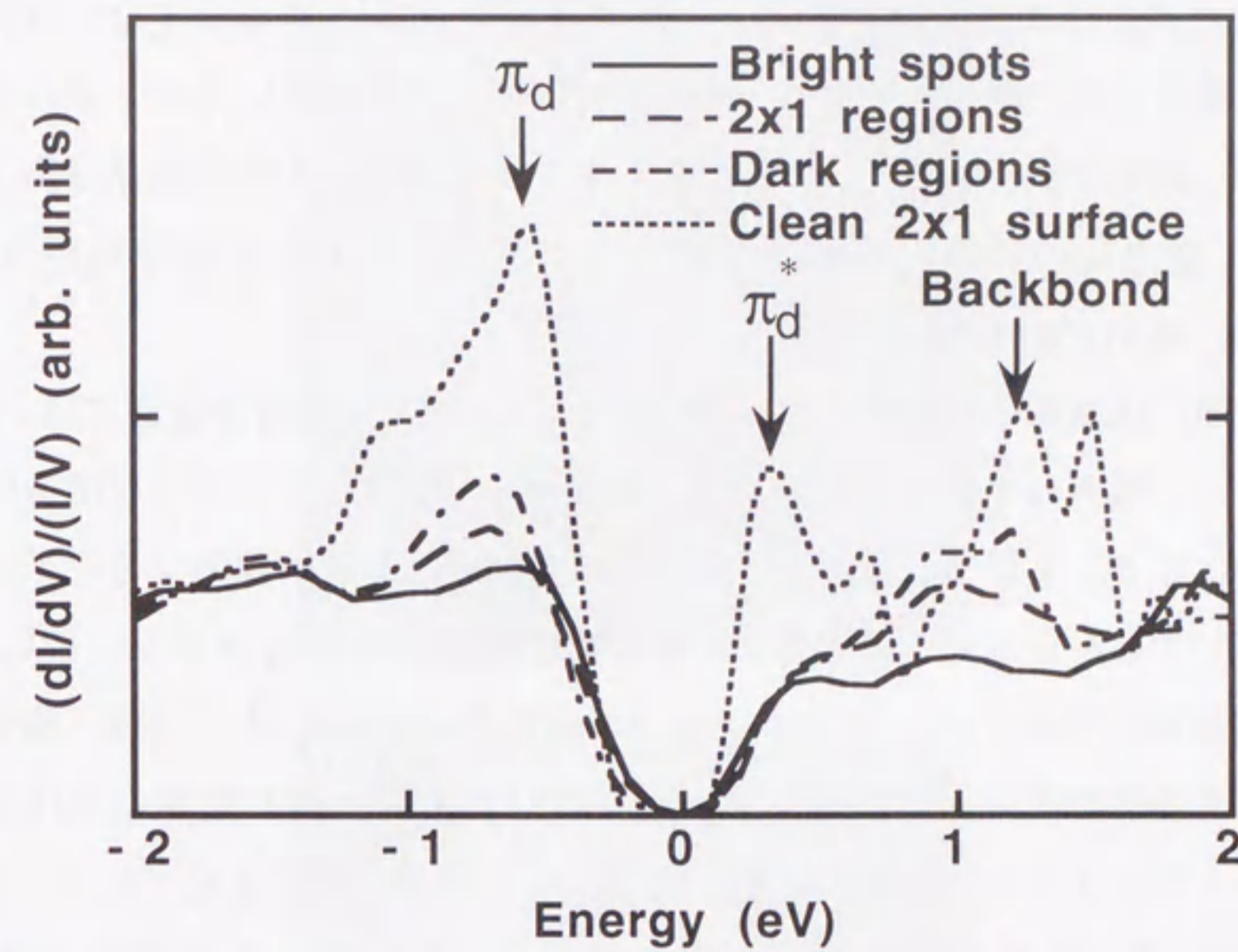


図3.6 4.5 Lの酸素に曝した表面から得られたSTSスペクトル。

酸素を 15L 露出した表面の広域像及びテラス付近の拡大像を、各々図 3.7(a)及び 3.7(b)に示す。このときの酸素吸着量は 1.2ML であった。2×1 領域は完全に消失し、表面全体が粒状のもので覆われており、酸化が表面全体に及んでいることがわかる。図 3.7(c)にこの表面のラインプロファイルを示す。プロファイルの高低差は約 0.3nm であり、4.5L 露出時の表面と同程度であった。テラス上での 2 乗平均粗さ (root-mean-square) は、 $0.07 \pm 0.01 \text{ nm}$ であった。

酸化した表面には単原子層ステップが見られる。Si(100)-2×1 清浄表面には、図 3.2 に示したように 2 種類の単原子層ステップが存在する。図 3.8 にステップ構造の模式図を示す。ここで S_A 及び S_B ステップは、それぞれ上段及び下段テラスのダイマー列がステップと平行になっているものである。清浄表面では、 S_B ステップに比べ S_A ステップの方が安定であり [6]、ステップ端は平滑になっているが、1.2ML 酸化した表面においてもそれが反映されているのがわかる。このことは、室温における酸化過程においてステップフローは起こらず、表面一様に吸着することを示している。

図 3.9 は、図 3.7(c)のラインプロファイルで領域分けをした I、II 及び III の領域において、得られた I-V 特性をそれぞれ 200~300 点で平均し、規格化した STS スペクトルである。2x1 表面構造に特有の Si ダイマーによる π 結合及び σ 結合に起因する電子状態は完全に消失している。また、高さ (I、II 及び III) による電子状態の差が見られない。表面のダイマー及びバックボンドが全て酸化される膜厚は 2.5ML 以上であり、この表面上にはそれらの結合が残っていると考えられるにもかかわらず、STS により局所的な差が見られなかった。

一般にトンネル顕微鏡においては、表面のラフネスの増加に伴いトンネル電流の面積が増大し、分解能が低下する。STM 像は試料の構造及び電子状態を反映し、STS スペクトルは局所的な電子状態密度を反映するが、STM と STS の局所分解能は同程度であると考えられる。従って、図 3.7 の STM 像において局所的に差異が見られているにもかかわらず、STS スペクトルにおいて差が見られなかったことは、1.2ML 酸化した表面において表面電子状態が一様であることを示唆している。すなわち、STM 像は、表面の微細な原子構造や結合状態を反映したものではなく、表面の形状的なラフネスを反映していることになる。4.5L の酸素に曝した表面において、明るいスポットは、Si ダイマーの数倍の広がりを持っていた。15L の酸素に曝した表面において、隣接する酸化サイトの距離がこの広がり比べて近くなり、表面電子状

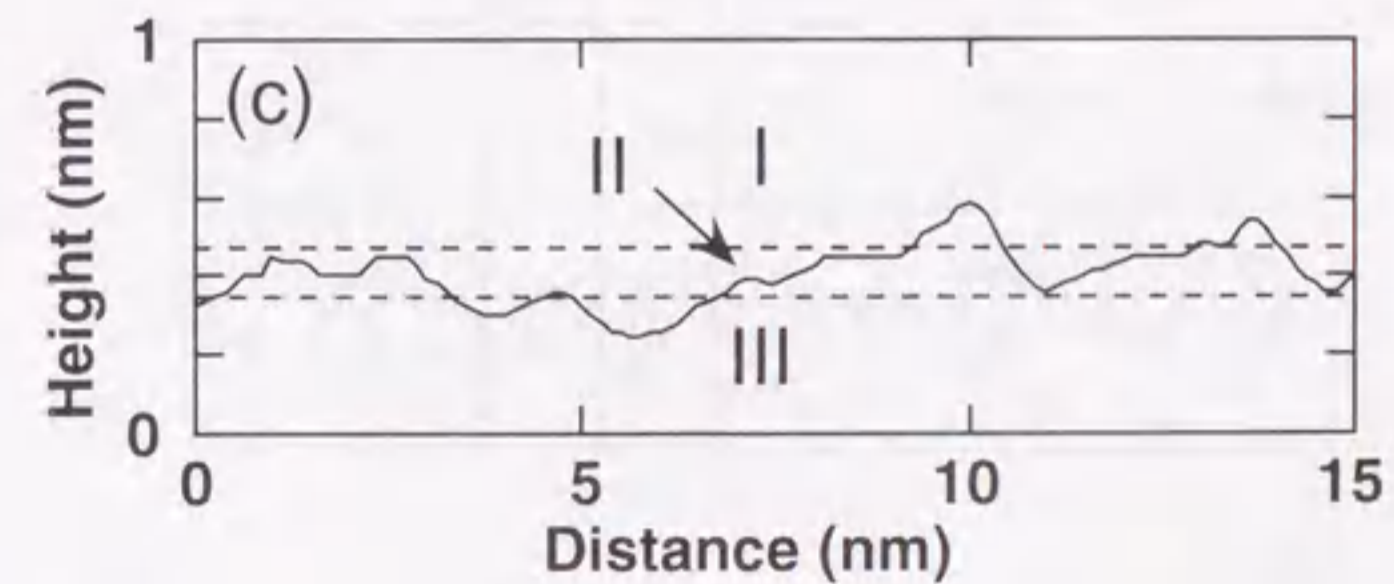
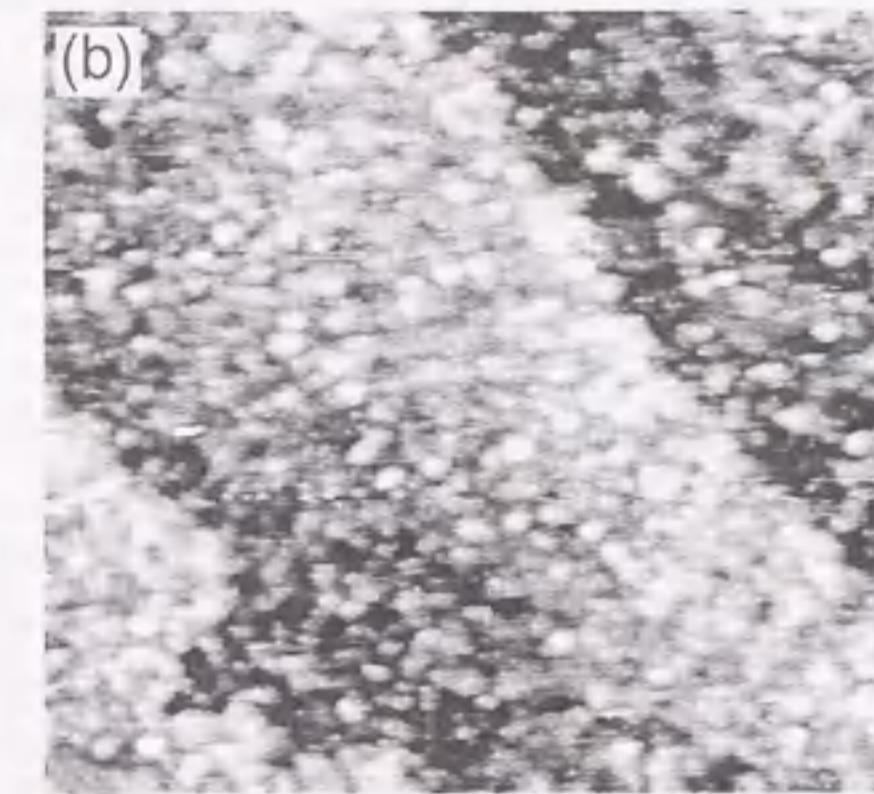
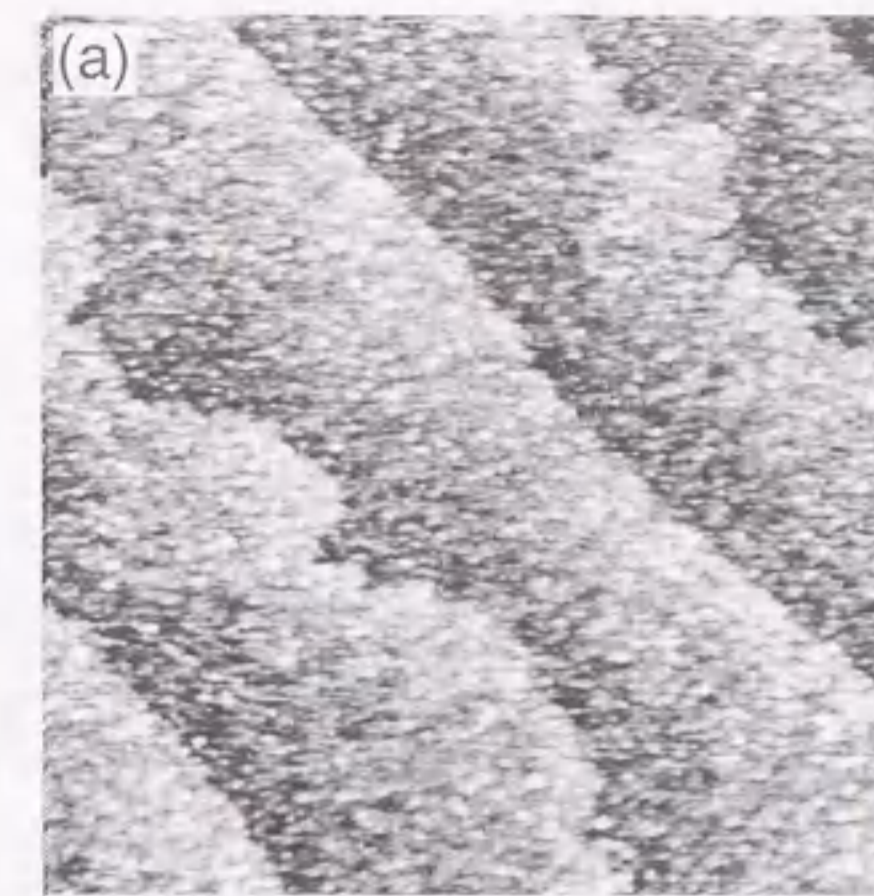


図3.7 酸素に15L露出した表面の (a) 広域像 ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) 及び (b) テラス近傍の拡大像。(c) ラインプロファイル。

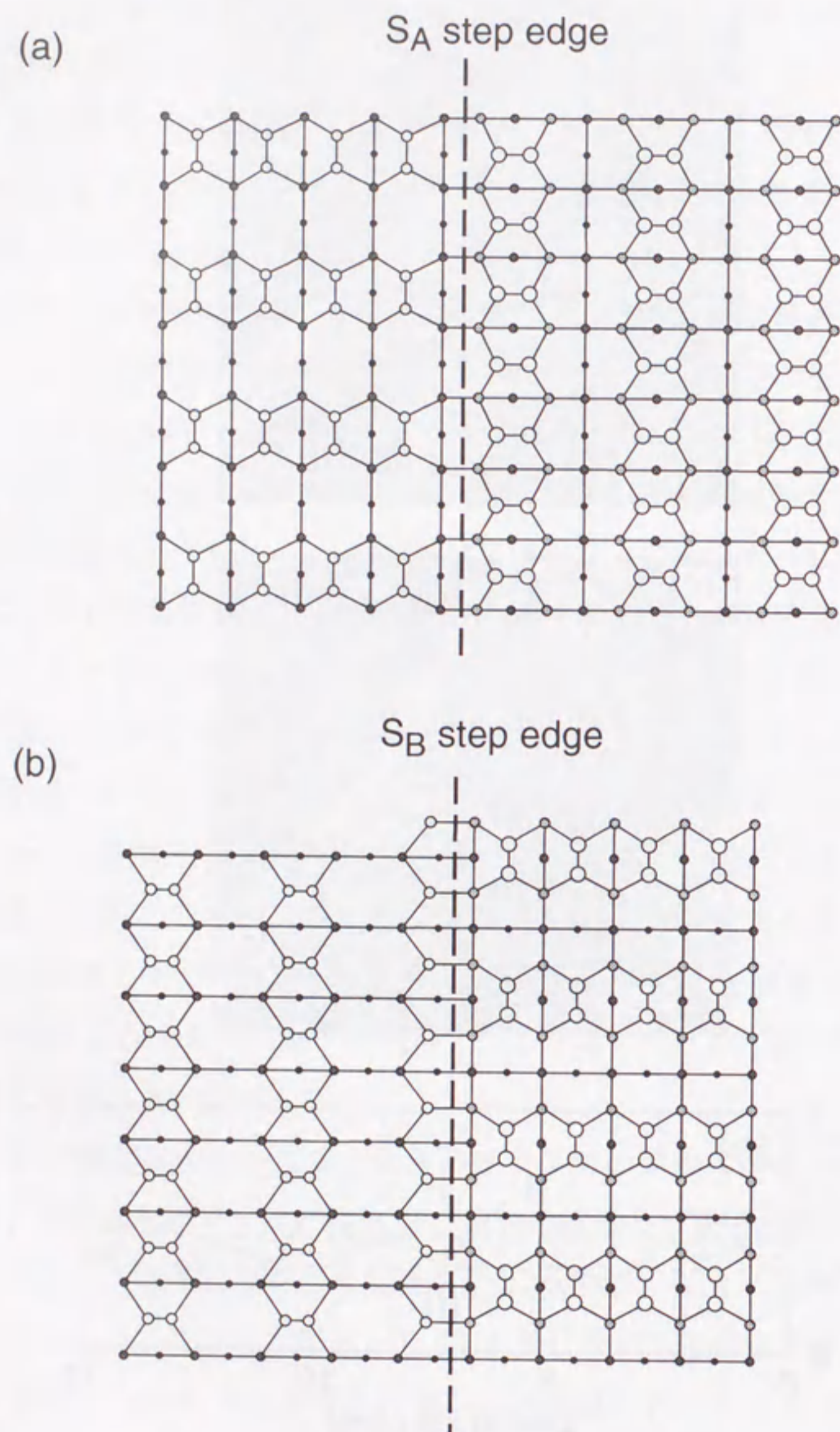


図3.8 Si(100)清浄表面の単原子層ステップ構造の模式図。

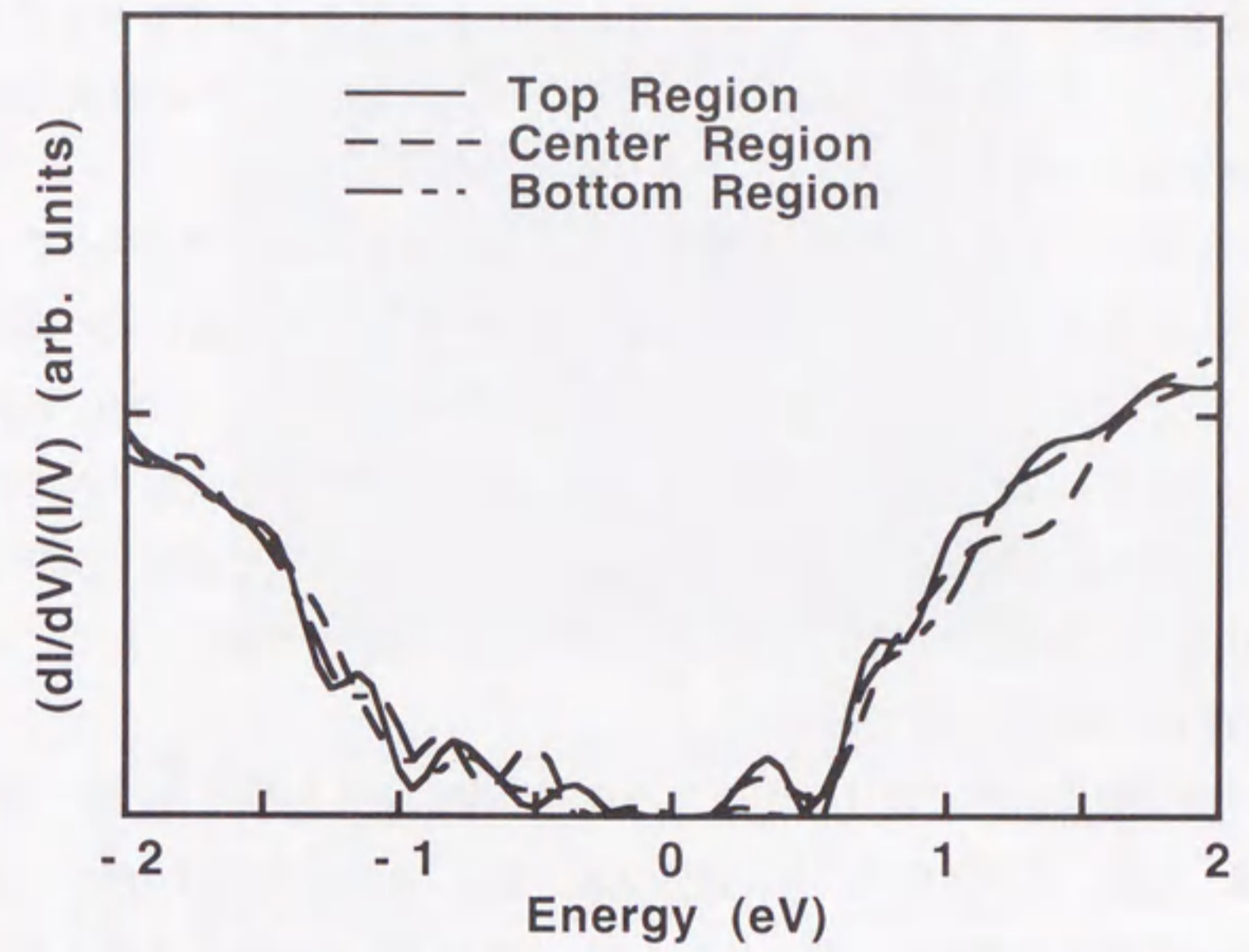


図3.9 酸素に15L露出した表面のSTISスペクトル。

態が一様に観察されたものと思われる。

10^4 L の酸素を露出し、2.3ML 酸化した表面の STM 像及びラインプロファイルを図 3.10 (a) 及び (b) に示す。STM 像では表面凹凸の径が大きくなり、垂直方向のラフネスも 0.2~0.3nm に増加した。また、図 3.11 はこの表面の STS スペクトルである。注目すべきことは、バルク Si に相当する約 1.1eV のバンドギャップがスペクトルに現れていることである。このことは、Si/SiO₂ の界面においては非常に低い界面準位密度しか存在できないことと対応しているものと思われる。また、1.2ML の酸化膜と同様に、状態密度には局所的な差が見られなかった。STM 像で観察された垂直方向のラフネスの増大は、酸化に伴う Si-O-Si 結合の歪みを緩和する過程を反映していると推測されるが、詳細については試料表面の凹凸を直接的に観察することが可能な AFM 法を用いた検討が必要である。

ここまでの初期酸化過程における表面電子状態の変化をまとめたものが、図 3.12 である。鎖線、点線、及び実線は、各々清浄表面、4.5L (0.2ML) 及び 10^4 L (2.3ML) の酸素雰囲気中に露出した表面から得られた STS スペクトルである。スペクトルは、測定領域内で平均されている。清浄表面の Si(100)-2x1 構造に起因する表面準位は、酸素露出量の増加に伴って消滅し、バルク Si に相当するバンドギャップが現れてくる様子が良く表れている。

図 3.10 に示した 2.3ML の酸化表面において、 ± 6 eV の広い範囲で STS を行った結果を図 3.13 に示す。鎖線は、同じ測定を清浄表面に対して行った結果である。図中の矢印は、タングステン/真空/酸化膜/シリコンの接合において予想される Si 及び SiO₂ のバンド端のエネルギー位置 (E_V , E_C) を示している。但し、それらのバンド端のエネルギーを見積もる際、真空の障壁厚さがシリコン酸化膜のそれと同程度 (0.5nm) と仮定した。それぞれの価電子帯端と伝導帯端の位置に対応して STS スペクトルに明瞭な増加が見られる。このことから、わずか 2.3ML の酸化膜厚において Si/SiO₂ 系におけるシリコン酸化膜のバンド構造が形成され始めていると考えられる。図 3.14 に上述の考察に用いたシリコン酸化膜観察時のエネルギーバンド図を示す。図 3.14 (a) 及び (b) は、それぞれ +3.7V 及び -5.7V の試料電圧を印加したときのものであり、図 3.13 において $E_{V_{oxi}}$ 及び $E_{C_{oxi}}$ の矢印で示したエネルギー位置に相当する。すなわち、図 3.13 に示した $E_{C_{oxi}}$ のエネルギーにおいて、探針から試料へのトンネル伝導機構が直接トンネル領域から FN (Fowler-Nordheim) 領域へと移ることを示

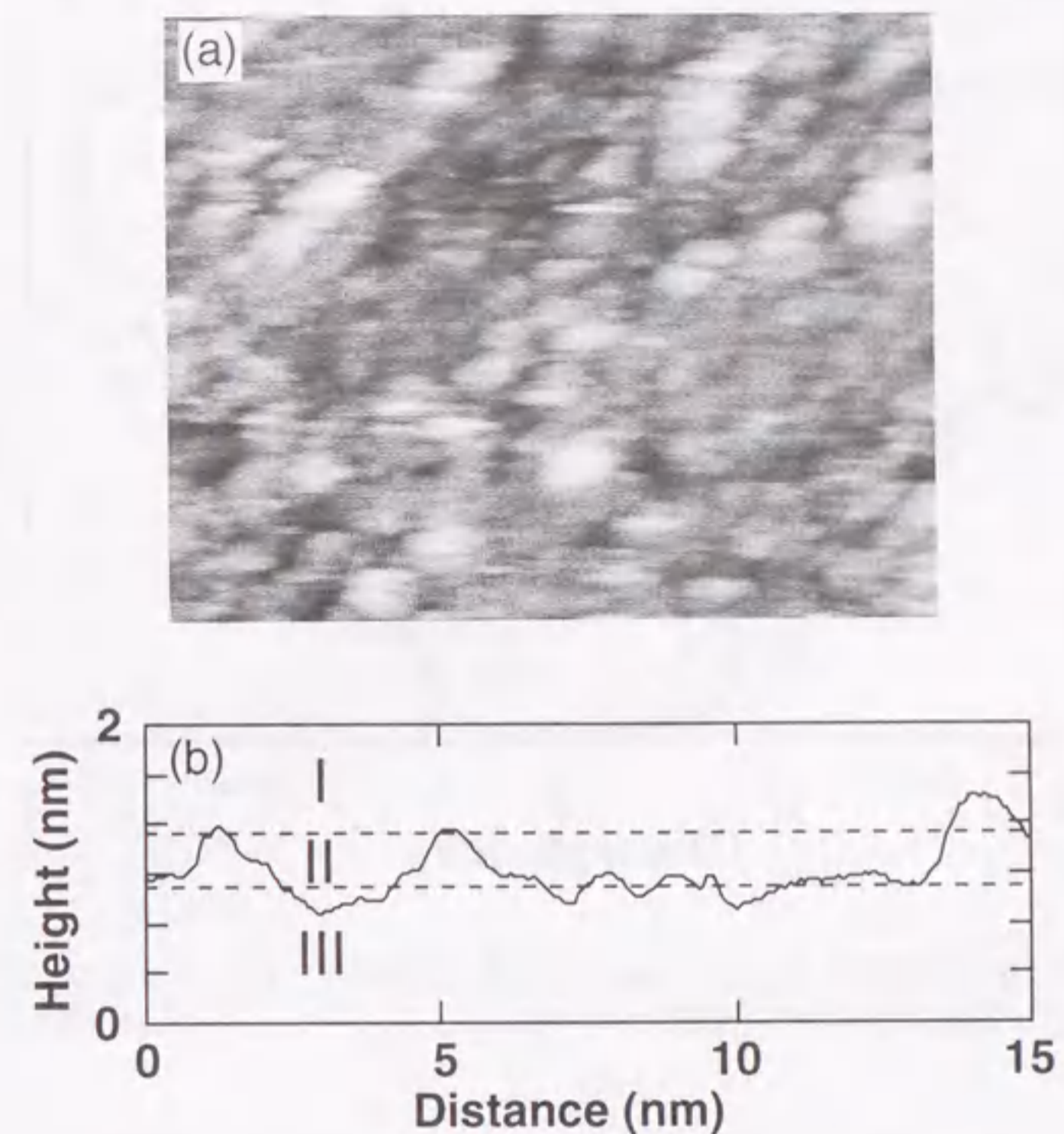


図3.10 (a) 2.3MLの酸化膜表面のSTM像。試料電圧は+1.5 V、走査領域は $30 \times 38 \text{ nm}^2$ 。(b) ラインプロファイル。

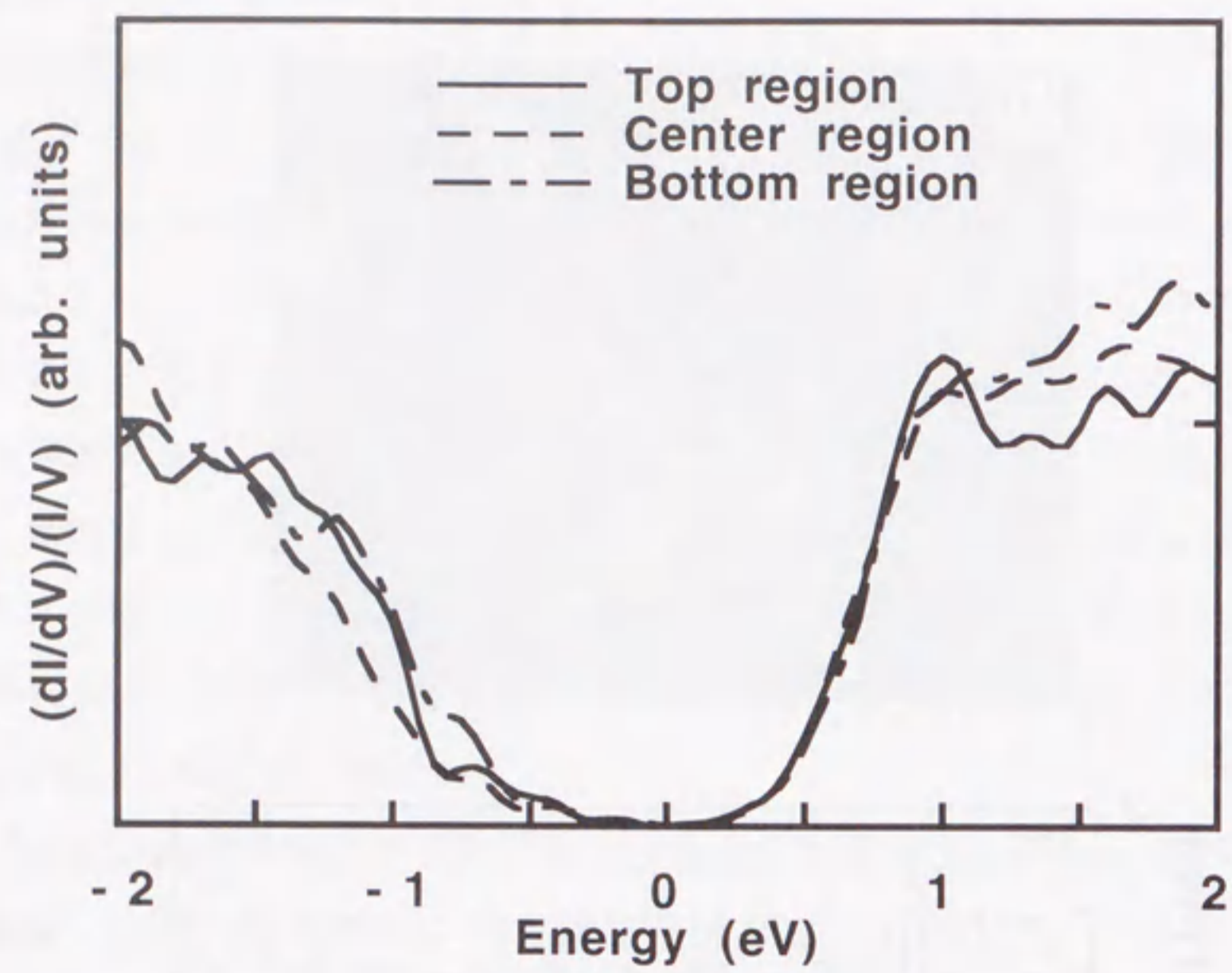


図3.11 2.3ML酸化した表面において得られた高さ別のSTSスペクトル。

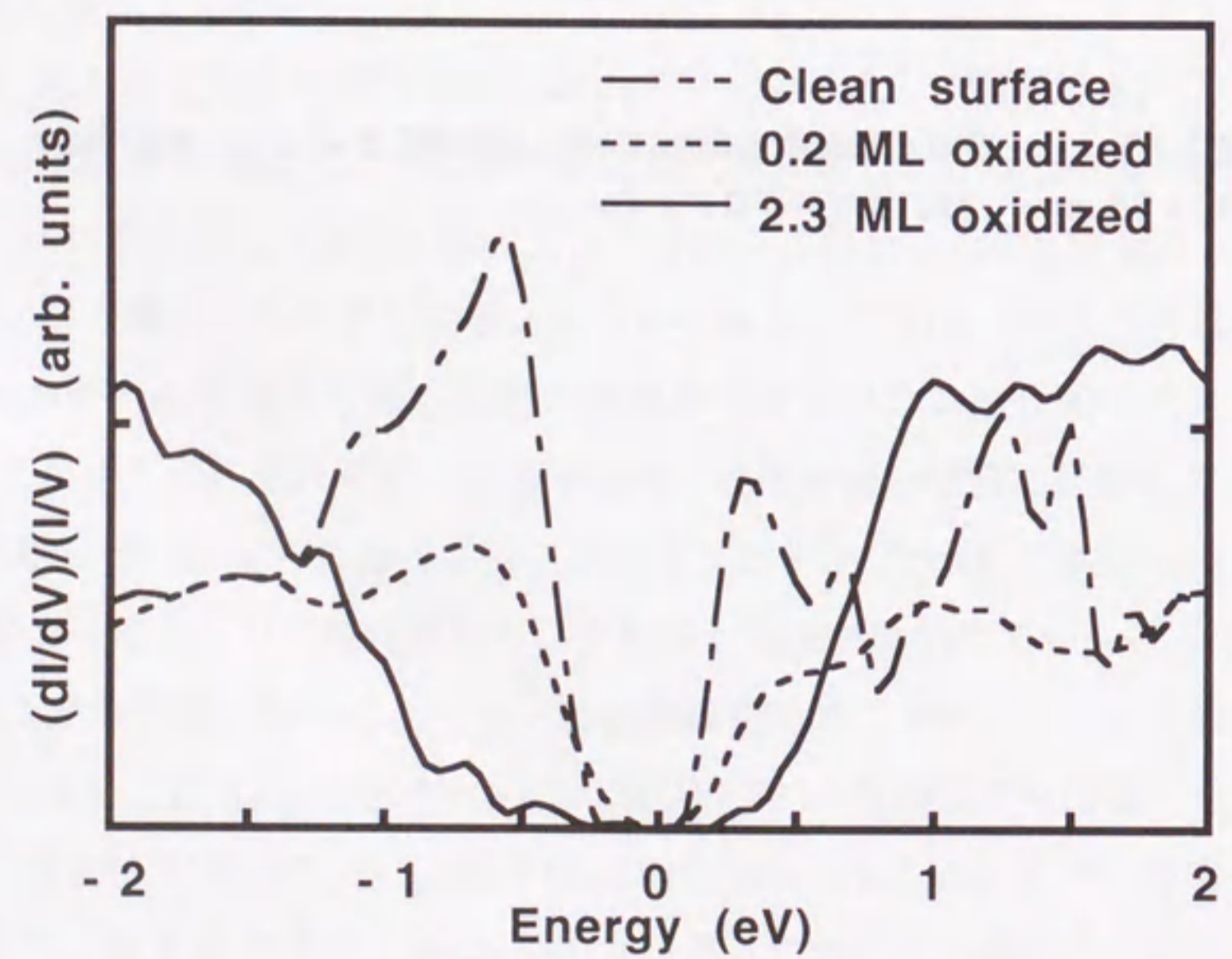


図3.12 清浄表面、0.2ML、及び2.3ML酸化した表面からの平均的なSTSスペクトル。

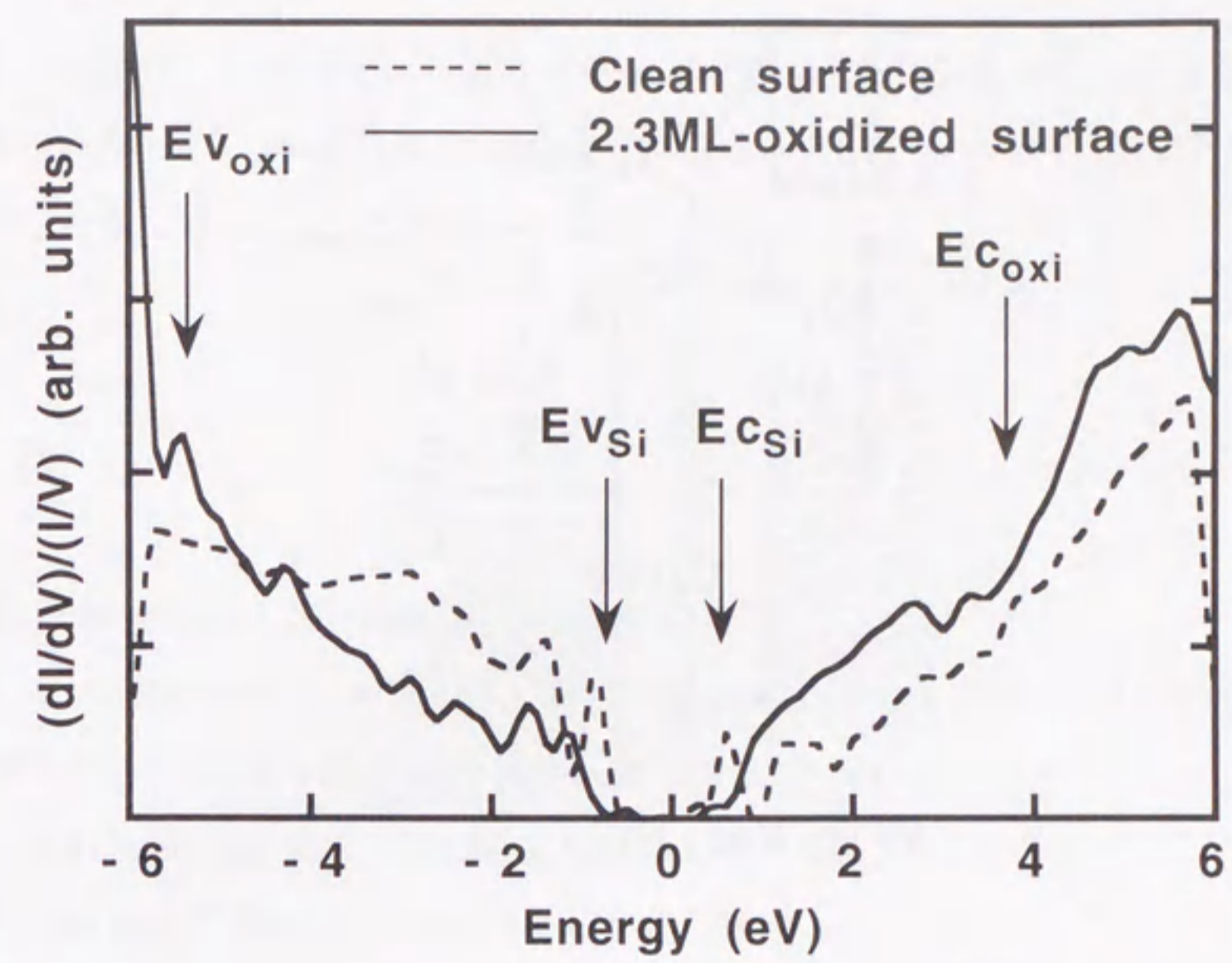


図3.13 Si(100)-2x1 清浄表面及び2.3ML酸化した表面におけるSTSスペクトル。予想されるシリコン及びシリコン酸化膜の価電子帯端及び伝導帯端を矢印で示した。

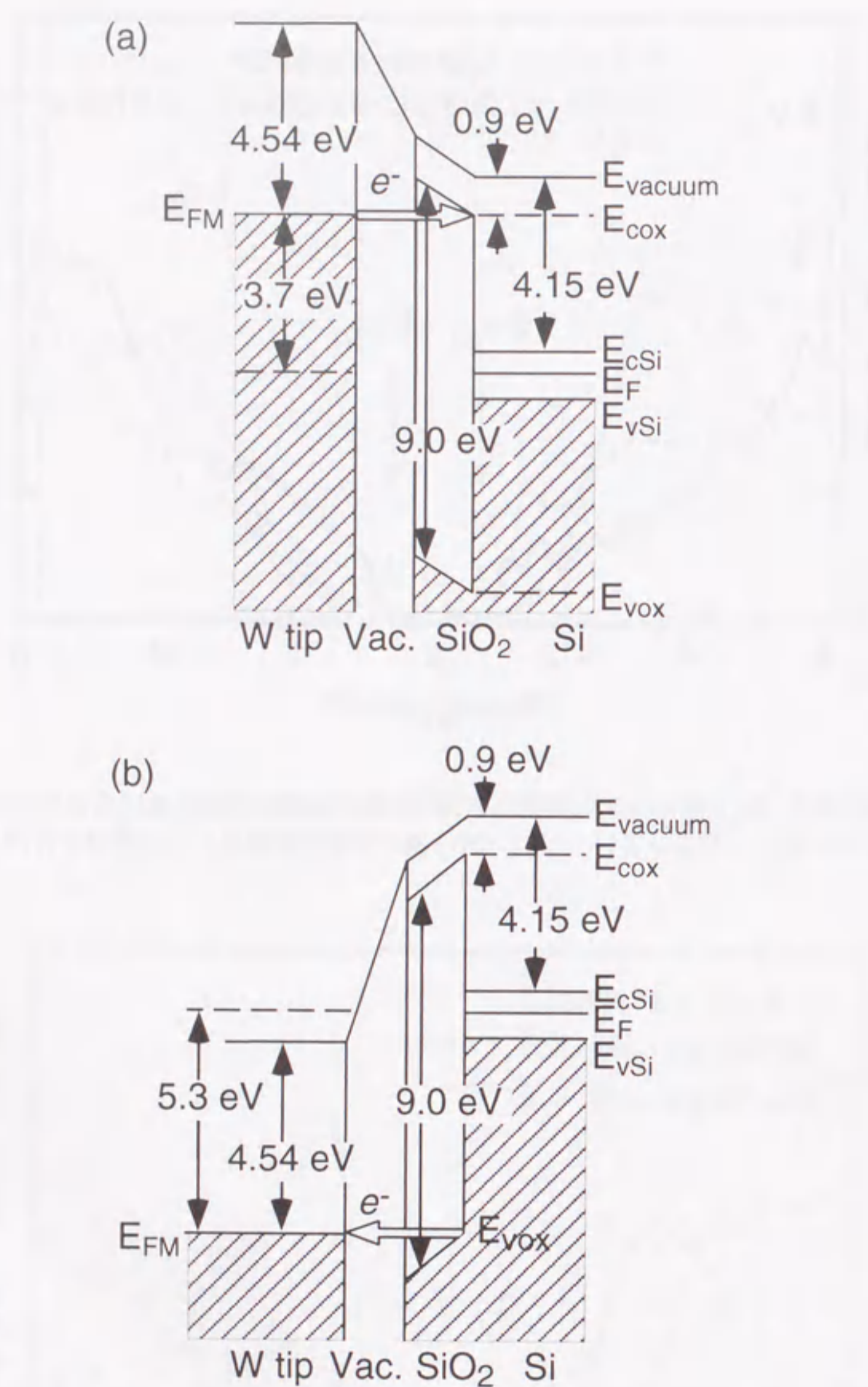


図3.14 2.3MLの酸化表面を (a) +3.7V及び (b) -5.3Vの試料電圧で観察したときのW/vacuum/SiO₂/Siのトンネル接合における模式的なエネルギーバンド図。

唆している。

以上の結果は、STM/STS を複合させることにより、Si 表面における酸素の初期吸着過程のみならず、形成された Si/SiO₂ のエネルギーバンド構造に関する有益な知見を得ることができることを示している。

参考文献

- [1] K. Takayanagi: J. Microscopy 136 (1984) 287.
- [2] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann: Phys. Rev. B 14 (1976) 588.
- [3] 例えば、小間篤ら編：表面化学入門（丸善、1994年）
- [4] R. J. Hamers and U. K. Köhler: J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 2854.
- [5] T. Uda and K. Terakura: Phys. Rev. B 53 (1996) 6999.
- [6] D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1691.
- [7] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso: Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2071.
- [8] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, and A. P. Fein: Surf. Sci. 181 (1987) 295.
- [9] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann: Phys. Rev. B 14 (1976) 588.
- [10] Y. Miyamoto: Phys. Rev. B 46 (1992) 12473.
- [11] G. Hollinger, J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Hughes and J. L. Jordan: Surf. Sci. 168 (1986) 609.
- [12] P. Morgen, U. Hofer, W. Wurth and E. Umbach: Phys. Rev. B 39 (1989) 3720.
- [13] T. Uchiyama and T. Tsukada: Phys. Rev. B 53 (1996) 7918.

第4章

水素終端面の酸化

第4章 水素終端面の酸化

4.1 はじめに

ULSI プロセス技術において、シリコン表面を原子レベルで制御することは、素子の更なる微細化を進め、デバイスの高集積・高速化を実現する上で欠かせない技術である。特に 3nm 以下の高品質なシリコン酸化膜が必要とされているゲート絶縁膜形成技術において、酸化前表面に存在する自然酸化膜による、熱酸化膜の品質劣化を抑制することは、不可欠である。1990年に G. S. Higashi らは、溶液処理によってシリコン表面に存在するダングリングボンドを水素で終端することにより、表面の不活性化が可能であることを報告した[1]。それ以来、シリコン表面の水素終端は、自然酸化を抑制し表面を原子スケールで制御する手法として注目されてきた。

本章では、水素終端面上に形成した酸化膜について走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及び走査型トンネル分光法 (STS) を用いて局所電子状態の評価を行った。

4.2 実験方法

本章の実験は、第3章と同一の超高真空 STM 装置 (STM-A、第2章 2.1.1 節参照) を用いて行った。試料は、フローティングゾーン (Floating Zone) 法により作製されたノンドーブの n 型 Si(100)面 (抵抗率: 1-2 k Ω cm) を用いた。基板を約 5x13 mm² の大きさに切り出した後、アセトン及びメタノールで各々 10 分の超音波洗浄を行い、真空装置内に導入した。傍熱ヒーターによる試料ホルダーの脱ガスの後、約 800 $^{\circ}$ C で 8 時間以上の通電加熱をすることにより試料の脱ガス (プレアニール) を行った。その後、真空度を 5 \times 10⁻⁸ Pa 以下に保持ながら 1100 $^{\circ}$ C での通電加熱を 2 分間行うことにより試料を清浄化し、Si(100)-2x1 表面を形成した。試料は、1100 $^{\circ}$ C から室温まで約 60 分かけて徐冷した。この方法により、表面欠陥が 3% 程度の良好な Si(100)-2 \times 1 表面を作製した。

モノハイドライド面の作製は、清浄表面を基板温度 330 $^{\circ}$ C で水素分圧 1 \times 10⁻⁶Torr

の雰囲気中に $1 \times 10^3 \sim 2 \times 10^3$ L 曝すことによって作製した。超高真空槽内に設けられたガス導入口にはタンゲステンフィラメントが設置されており、これを 1500°C に加熱することにより原子状水素を生成した。この手法により作製した表面に炭素や酸素等による汚染物がないことを AES (Auger Electron Spectroscopy)法により確認した。また、RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)法により、この表面が 2×1 構造を持つことも確認した。

水素終端面の酸化は、原子状酸素により室温にて行った。原子状酸素は、タンゲステンフィラメントを 1500°C に加熱し、酸素分子を熱解離することにより生成した。酸化中の酸素分圧は、 1×10^{-6} Torr であり、 10^4 L の酸素を試料表面に曝露した。

4.3 Si(100)-(2x1):H 表面の構造と電子状態

Si(100)面の水素終端面は、作製条件（基板温度、水素露出量）により3種類の表面構造を持つことが知られている[2, 3]。真空槽内で、Si(100)- 2×1 清浄表面に対し原子状水素を曝露した場合、室温においては 1×1 (ダイハイドライド) 構造が形成される。 3×1 構造及び 2×1 (モノハイドライド) 構造は、それぞれ 130°C 及び 330°C の基板温度において原子状水素を飽和吸着させることにより作製することができる。また、フッ酸溶液中の処理により作製した表面は、ダイハイドライド構造になる。Si(100)面の場合、原子スケールで平坦かつ一様に終端が行われるのはモノハイドライド表面である[4]。酸化前表面の電子状態を正確に把握するためには規整表面（原子配列・化学組成等が、十分に制御された表面）であることが望ましい。そのため、本研究ではモノハイドライド表面を作製し、その表面に対して酸化を行った。

モノハイドライド面の表面構造の模式図及び表面単位構造の結合状態を図 4.1 に示す。最表面の各シリコン原子は、1つの水素原子により終端され、Si(100)- 2×1 清浄表面に存在したダイマーの π 結合（図 3.1 参照）は消滅する。

図 4.2 (a) は、Si(100)-(2x1)H モノハイドライド面の STM 像である。試料電圧は $+2.0\text{V}$ であり、STM 像は表面の非占有状態の電子状態を反映している。図 4.2 (a) において 2×1 構造が確認でき、幾つかの明るいダイマーが観測されている。図 4.2 (b) に、この表面の 2×1 領域及び明るいダイマー上で測定した STS スペクトルを示す。実線

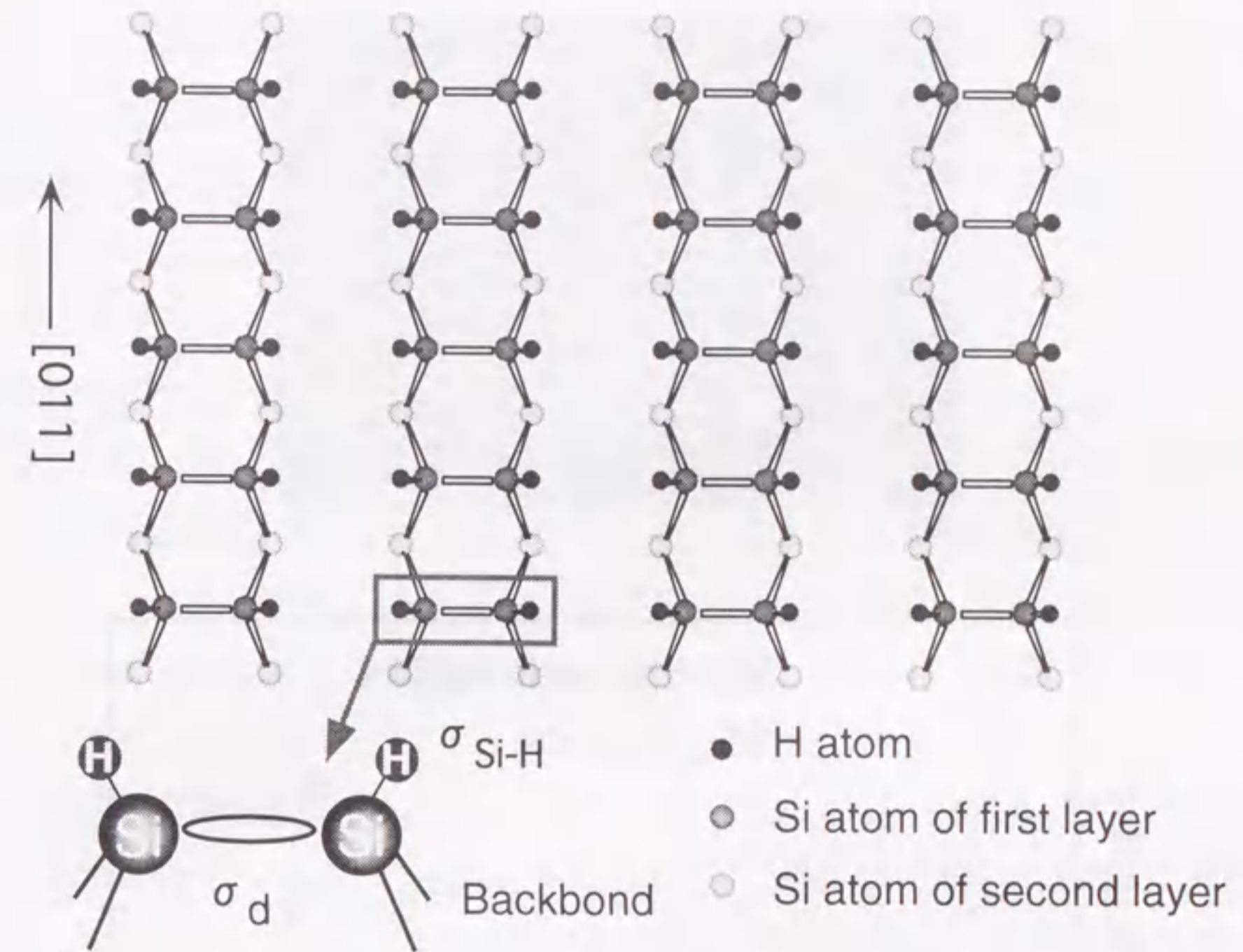


図4.1 モノハイドライド表面の原子配列の模式図及び表面単位構造に起因する結合電子状態。

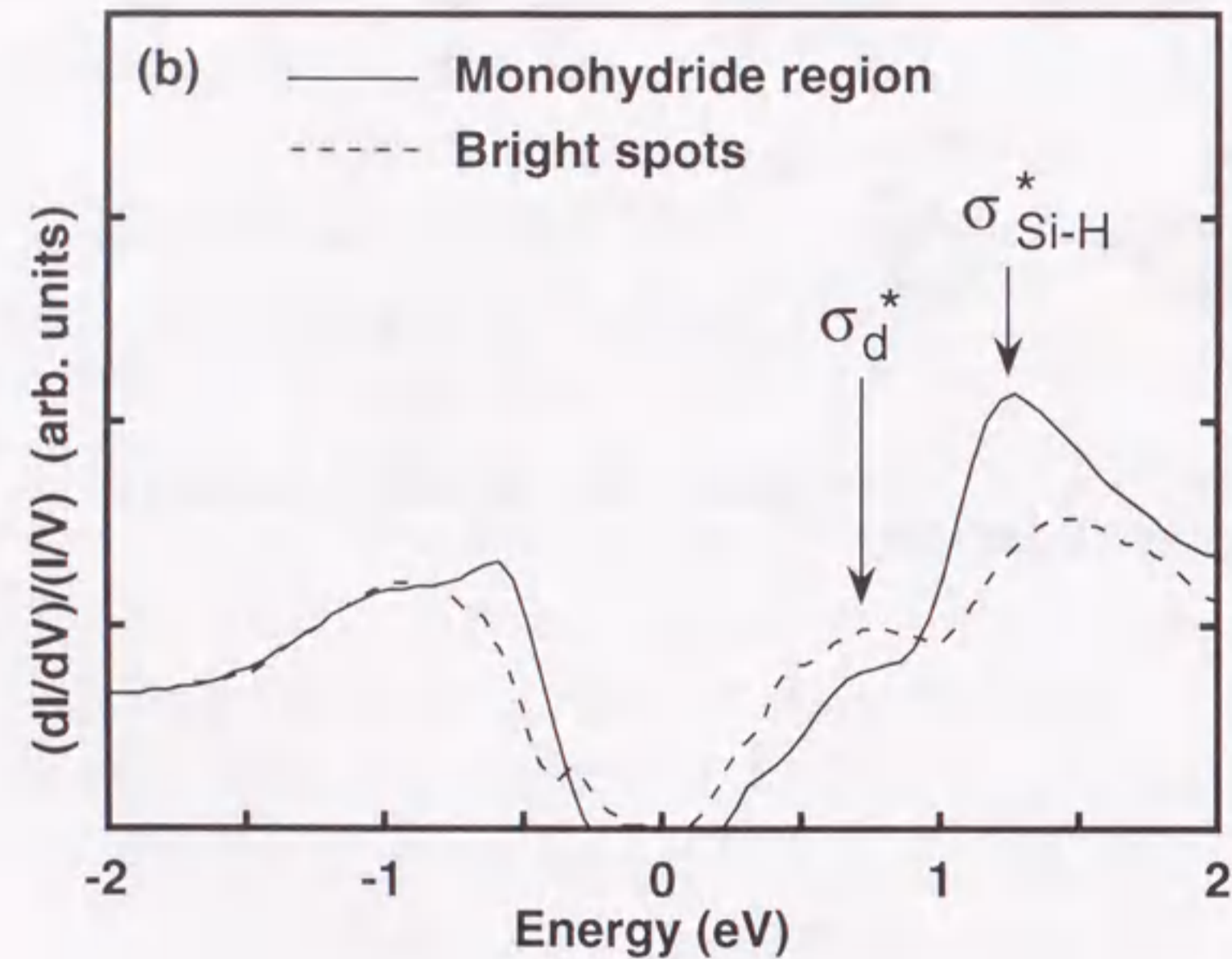
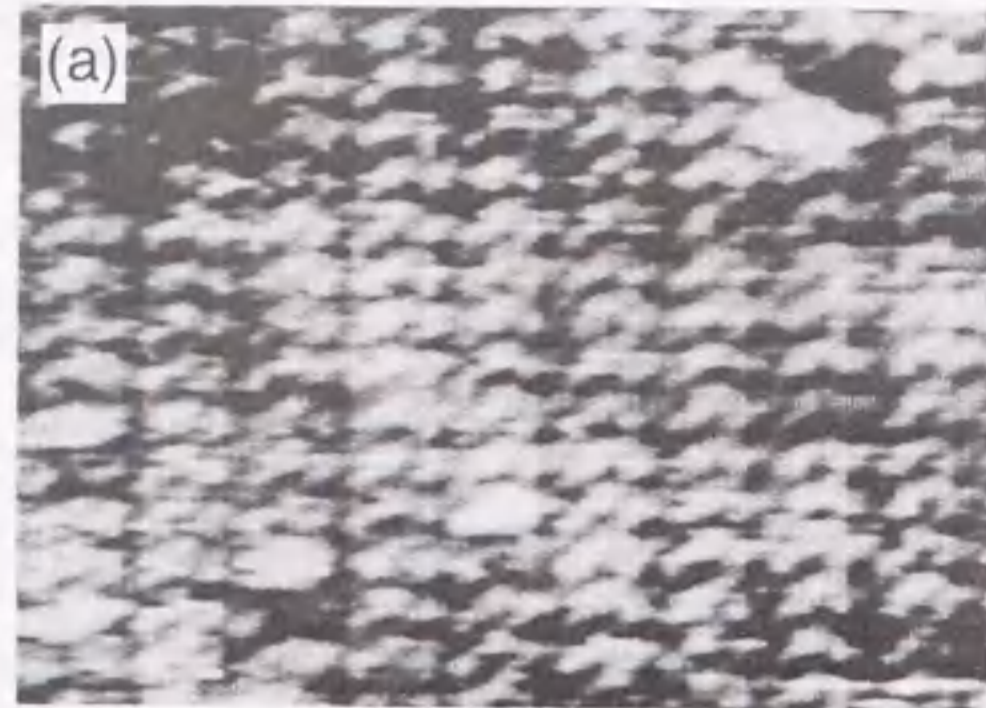


図4.2 (a) モノヒドライド表面のSTM像。測定電圧は2.0V、走査領域は6.9x5.8nm²。(b) この表面の2x1構造領域及び明るいダイマー上で測定したSTISスペクトル。

で示した2x1領域のSTISスペクトルでは、+1.4eVに顕著なピークが見られる。図4.2

(a)は、STIS測定時のSTM像であり、STIS測定が十分な原子分解能で行われたことを示しているが、+1.4eVのピークはダイマー列上及びダイマー列間での局所性は見られず、表面全体で観測された。そのため、このピークは表面のSi-H結合による σ 反結合状態 σ^*_{Si-H} であると考えられる。この結果は、BolandやHamersらの報告とも一致している[4, 5]。図3.3(第3章)においては、清浄表面のダイマー結合より低い位置にあるバックボンドの結合状態が局所性を持っていたのに対し、Si-H結合は最表面に存在する結合状態であるため、表面全体で観測されたものと思われる。

図4.2(b)のモノヒドライド領域のスペクトルでは、+0.7eVにも状態が観測される。Liらは理論計算により、Siダイマーによる σ^*_d 反結合状態が、フェルミレベルと σ^*_{Si-H} 反結合状態のエネルギー準位の間に見られると報告しており[6]、+0.7eVに観測された状態はこの σ^*_d 反結合状態に相当すると考えられる。一方、明るいダイマー上で測定したSTISスペクトルでは、 σ^*_{Si-H} 反結合状態が減少し、フェルミレベル近傍の非占有状態が増加している。図4.3は、図4.2(a)の明るいダイマーの部分を拡大したものである。このSTM像においてSiダイマーの片方が明るく観察されているのがわかる。Bolandは、モノヒドライド表面を380~480°Cで熱処理した表面を観察した結果、片側が明るいダイマーでのSTISスペクトルにダングリングボンドに起因した準位が見られることから、明るい部分では水素が脱離していると報告している[7]。以上の結果から、明るい部分は水素で終端されていないダイマーであると結論づけることができる。

4.4 水素終端面上に形成した酸化膜の結合及び電子状態

図4.4は、モノヒドライド面を2.0ML酸化したときのSTM像である。試料電圧は2.0Vであり、非占有状態像に対応する。酸化表面では2x1構造は消滅し、直径2-3nm程度の凹凸が多数見られる。この表面の自乗平均ラフネスは0.20±0.06nmであった。清浄表面を2.3ML酸化した表面(図3.10(a))のラフネスは0.13±0.01nmであり、モノヒドライド面を酸化した表面のラフネスの方が大きい値を持つ。しかしながら、このSTM像は以下に議論する様に、表面の原子配列によるモホロジーを直接反

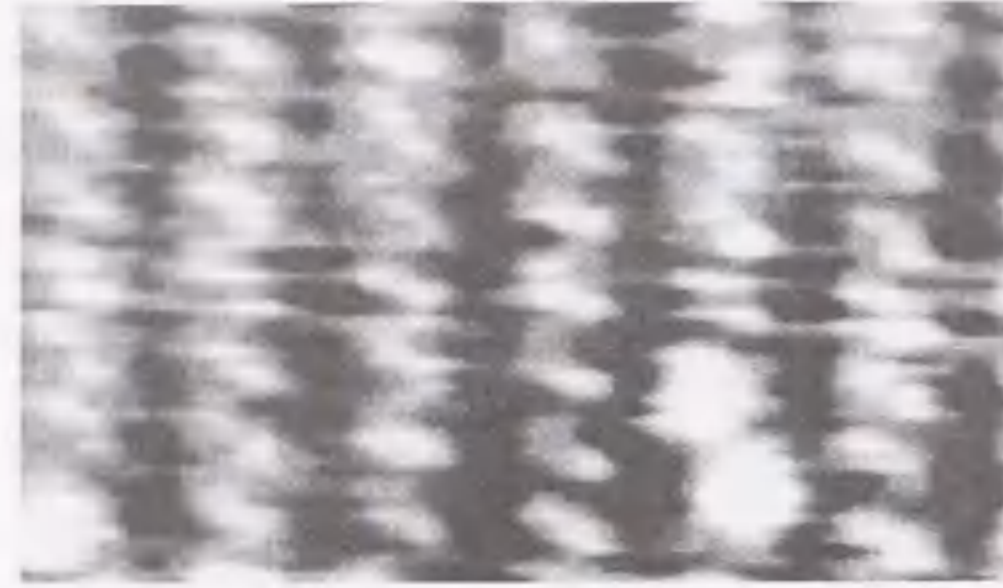


図4.3 モノハイドライド表面の明るいダイマーの領域のより詳細なSTM像。
測定電圧は2.0V、走査領域は4.6x3.5nm²。



図4.4 モノハイドライド面に2.0MLの酸素を吸着させた表面のSTM像。
試料電圧は+2.0V、測定領域は11.2x9.7nm²。

映したのではなく、表面電子状態密度の差に起因するものと考えられる。

図 4.5 (a) はモノハイドライド面及び 2.0ML 酸化した表面の測定領域内で得られた約 200 本の STS スペクトル平均したものである。酸化表面の STS スペクトルは、モノハイドライド面で見られた $\sigma^*_{\text{Si-H}}$ 反結合状態が減少している。この表面での局所的な STS スペクトルを図 4.5 (b) に示す。 $\sigma^*_{\text{Si-H}}$ 反結合状態は、STM 像の凸部では観察されるが、凹部では観測されていない。従って、STM 像で得られた表面モフォロジーは Si-H 結合の電子状態を反映したものと考えられる。

一方、図 4.5 (a) から、モノハイドライド面で観測されたダイマー結合に起因する +0.7eV の電子状態が、酸化後も残存していることがわかる。この結果は、2.0ML 酸化した表面において、ダイマー結合及び Si-H 結合が残っていることを示唆している。以上のことは、次に示す HREELS 法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) による測定結果及び熱処理後の表面を STM/STS で観察した結果とも一致する。

図 4.6 は重水素で終端したモノデュートライド (monodeutride) 表面を原子状酸素により室温で酸化した時の HREELS スペクトルの変化である[8]。図 4.6 (a) は重水素終端面、(b) ~ (e) は、それぞれ 100、300、1000 及び 2000L の酸素を曝露した表面であり、AES 測定から評価した酸素の吸着量は、各々 0.02、0.2、0.5 及び 0.9ML であった。HREELS 法は、電子線により励起した表面振動子による損失エネルギーを測定する。そのため、固有振動のエネルギーから表面に存在する結合を同定することができる。重水素終端面に酸素を吸着させた場合に HREELS スペクトルに現れる振動モードを、図 4.7 にまとめる。図 4.6 (a) の重水素終端 Si(100)-(2x1)D 表面のスペクトルには、64meV 及び 187meV に Si-D 変角振動(ν_{D1})及び伸縮振動(ν_{D2})モードが見られる。酸化に伴い 130meV に Si-O-Si 反対称伸縮振動(ν_O)モードが現れるが、45 及び 90meV には、Si-O-Si 対称変角振動及び対称伸縮振動モードのピークが観測されなかった。HREELS 測定における表面垂直双極子選択則[9]を考慮すると、これらの結果は、初期酸化過程において酸素原子はダイマーボンドには吸着せず、表面シリコンのバックボンドに入ることを示している。

80meV に Si-OD 伸縮振動(ν_{OD})モードが観測されており、Si-D 結合にも酸素が吸着することを示唆している。しかし Si-D 伸縮振動(ν_{D2})モードのピーク強度は、酸化の前後でそれほど大きく減少していない。さらに、Si-OD 伸縮振動モードの散乱

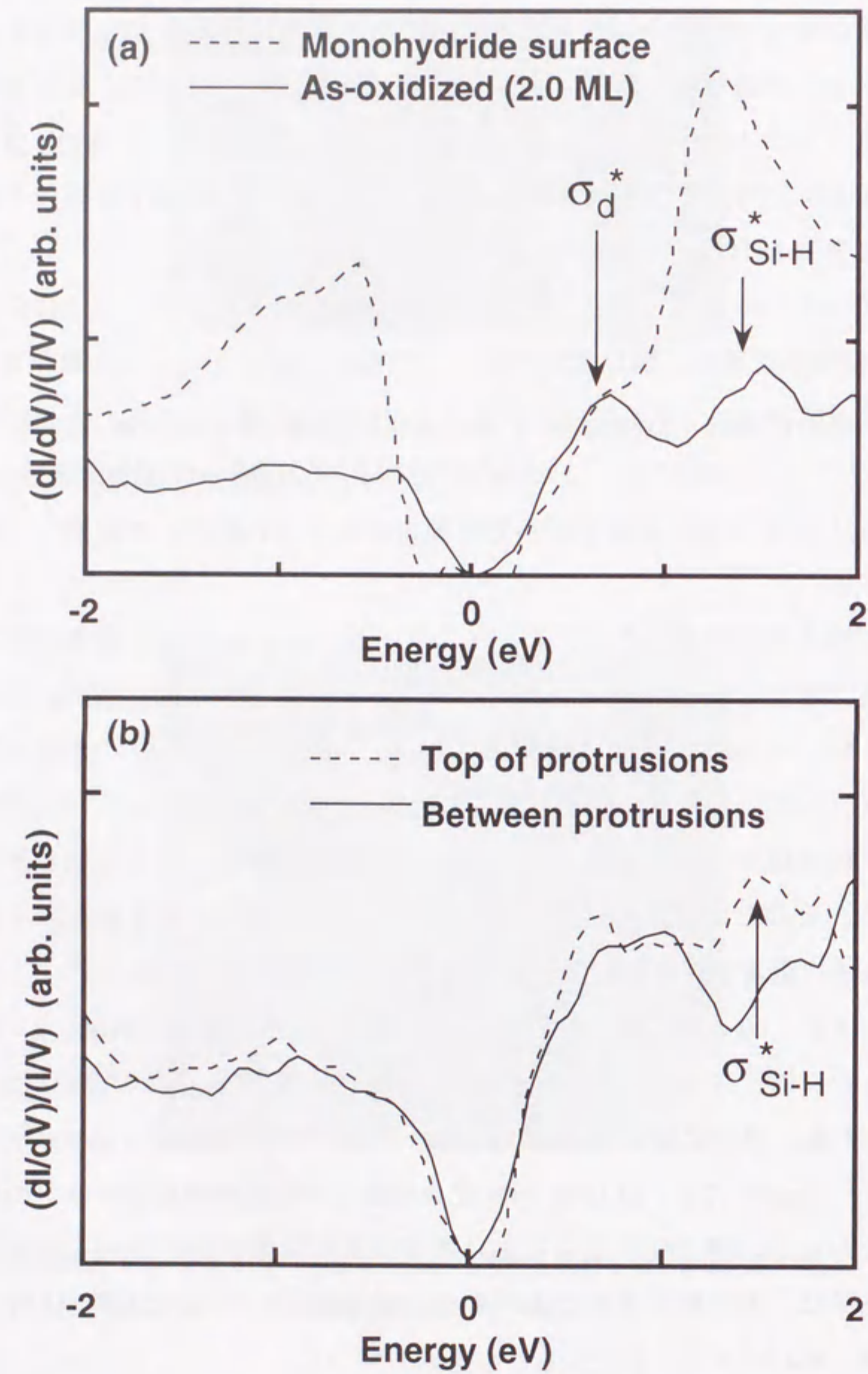


図4.5 (a) モノヒドライド面に2.0MLの酸素を吸着させた表面での平均したSTSスペクトル。(b) その表面の凸部及び凹部から得られたSTSスペクトル。

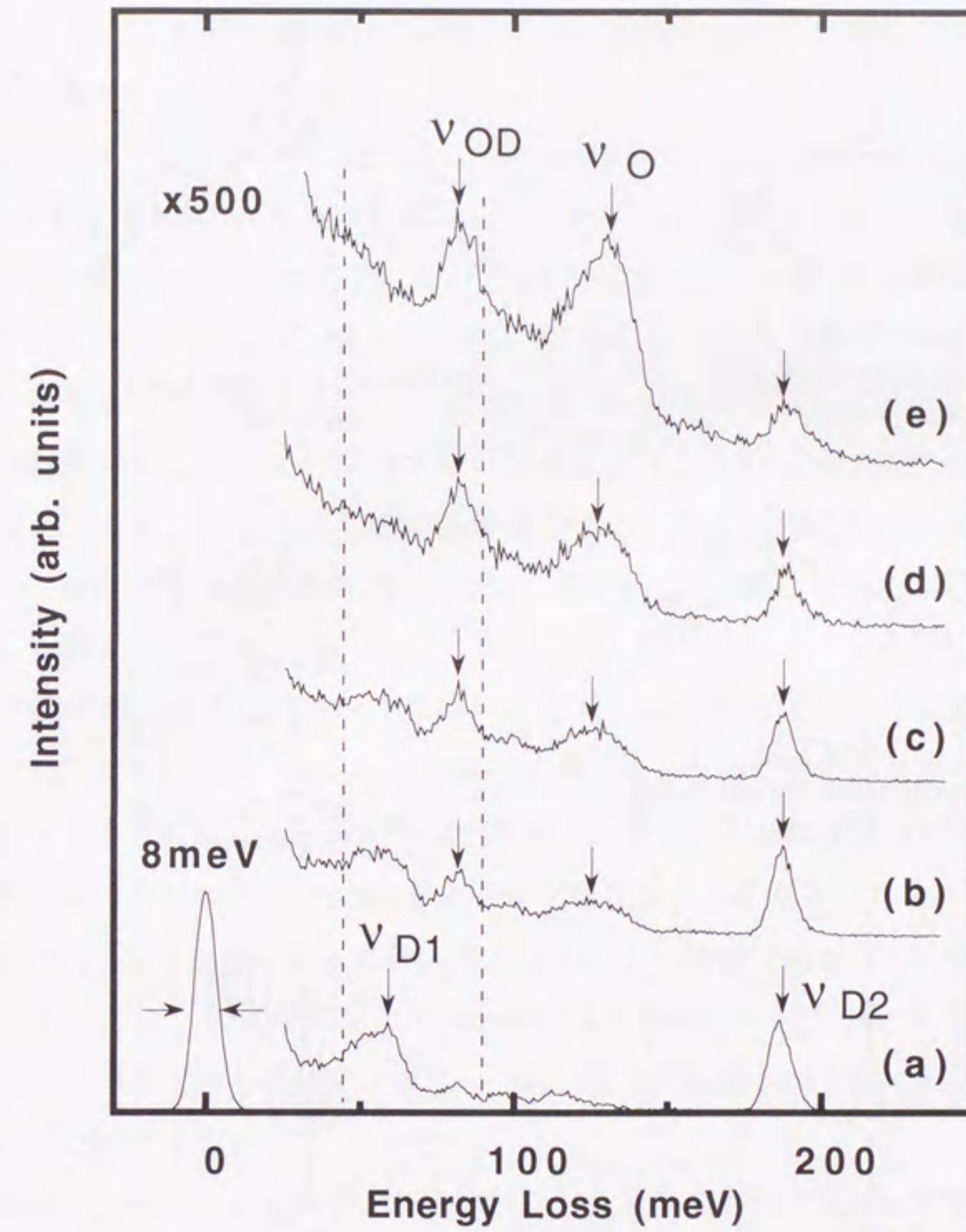


図4.6 重水素で終端したSi(100)-(2x1)D面と酸化した表面のHREELSスペクトル[8]。(a) 重水素終端面、(b) 0.02、(c) 0.2、(d) 0.5及び (e) 0.9MLの酸素を吸着させた表面。

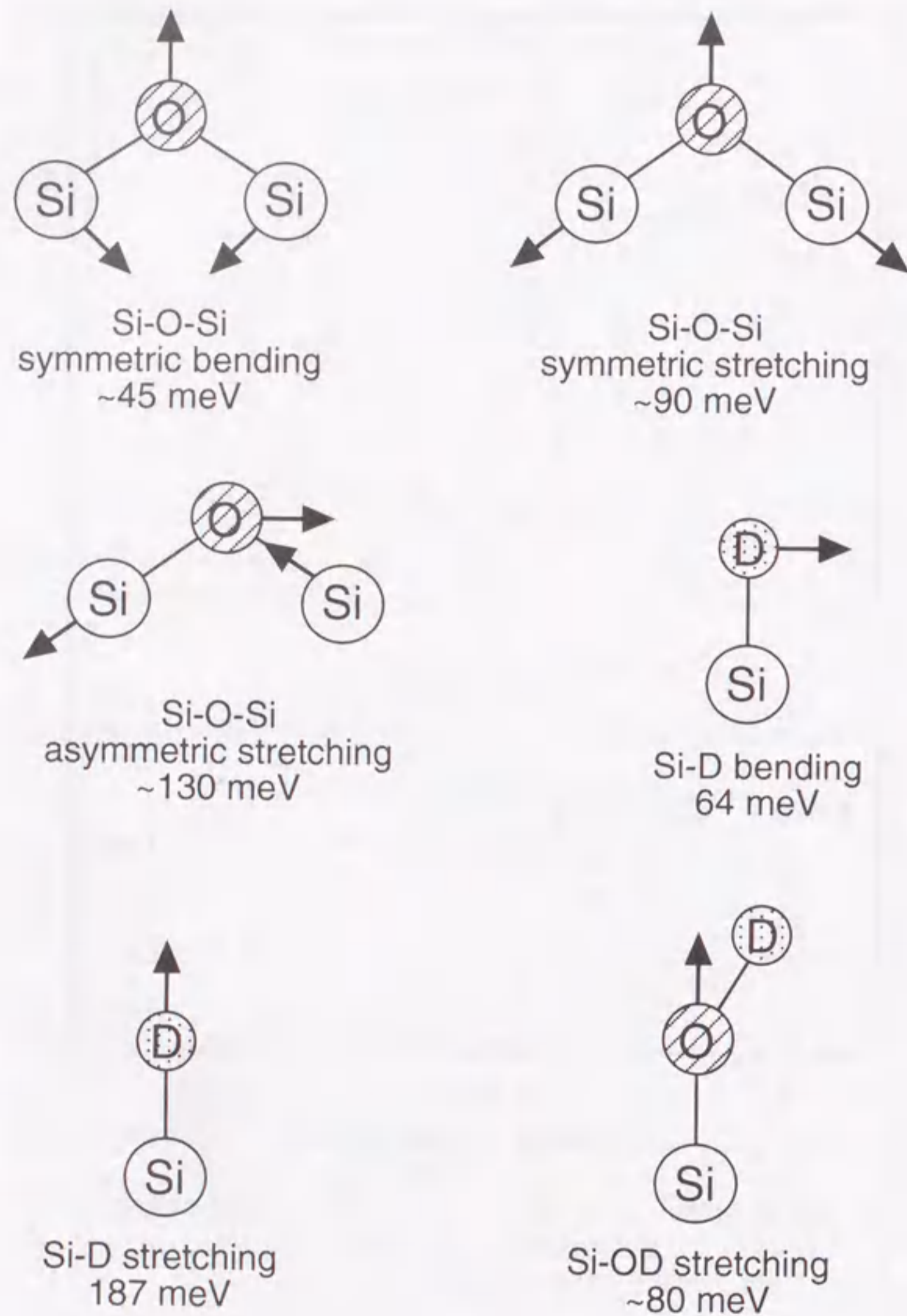


図4.7 Si、O及びD原子による表面での固有振動の模式図。エネルギーはHREELS測定で予想される各々の損失エネルギーを示す。

断面積が、他の振動モードのそれに比べて大きいことを考慮すると、Si-D 結合への酸素の吸着は少なく、酸化後もほとんどの Si-D 結合が残っていると考えられる。従って、モノハイドライド面の初期酸化における優先吸着サイトは、バックボンドであると結論される。

酸化したモノハイドライド面 (図 4.4) を、450°C で 20 分間の熱処理をしたときの STM 像及び STS スペクトルを図 4.8 (a) 及び (b) に示す。酸素の吸着量は熱処理により変化しなかった。熱処理により STM 像で観察される凹凸の直径が小さくなり、表面のラフネスは $0.12 \pm 0.02 \text{ nm}$ に減少した。このラフネスの大きさは、清浄表面を 2.3ML 酸化させた表面のラフネス $0.13 \pm 0.01 \text{ nm}$ とほぼ等しい。また、STS スペクトルでは熱処理により表面バンドギャップが広がり、清浄表面を酸化したスペクトルと類似したものとなった。この熱処理条件は、ほとんどの水素がモノハイドライド表面から脱離する温度である[10]。また、清浄表面を 2ML 酸化した面を 450°C で熱処理した表面のラフネスは、変化しなかった。それゆえに、この温度での熱処理により、構造が大きく緩和されるとは考え難く、熱処理前後の表面モフォロジーの差及び STS スペクトルの変化は、水素の脱離によるものであると結論できる。すなわち、表面の水素脱離により表面準位が消失し、電子が Si/SiO₂ 界面にトンネルした結果、STS スペクトルは Si のバンドギャップを反映すると考えられる。

以上の STM/STS 法によって得られた熱処理前の表面で観測された凹凸と大きなラフネスが水素によるものであるという結論は、HREELS 法によって得られた結論であるバックボンドからの酸化の進行と Si-H 結合の残留という点において矛盾なく説明することができる。

図 4.9 は、モノハイドライド面及び酸化した表面において $\pm 6 \text{ eV}$ の範囲で測定した STS スペクトルである。酸化表面における酸素吸着量は、2.0ML であった。モノハイドライド面のスペクトルには、 -3.4 eV に大きなピークが見られる。このピークは酸化により減少し、さらに熱処理により消滅する。このピークの振る舞いが $\sigma_{\text{Si-H}}^*$ 反結合状態のそれと一致することから、このピークは $\sigma_{\text{Si-H}}$ 結合状態であると考えられる。Uchiyama らは STS スペクトルを理論計算し、Si-H 結合に起因するエネルギー準位を -3.5 eV に見いだしており[11]、本実験結果と良く一致する。しかしながら、ARPES 法 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy) を用いた実験結果では、フェルミレベルから -5.3 及び -6.2 eV の位置に $\sigma_{\text{Si-H}}$ 結合状態が観測されており[12]、本実

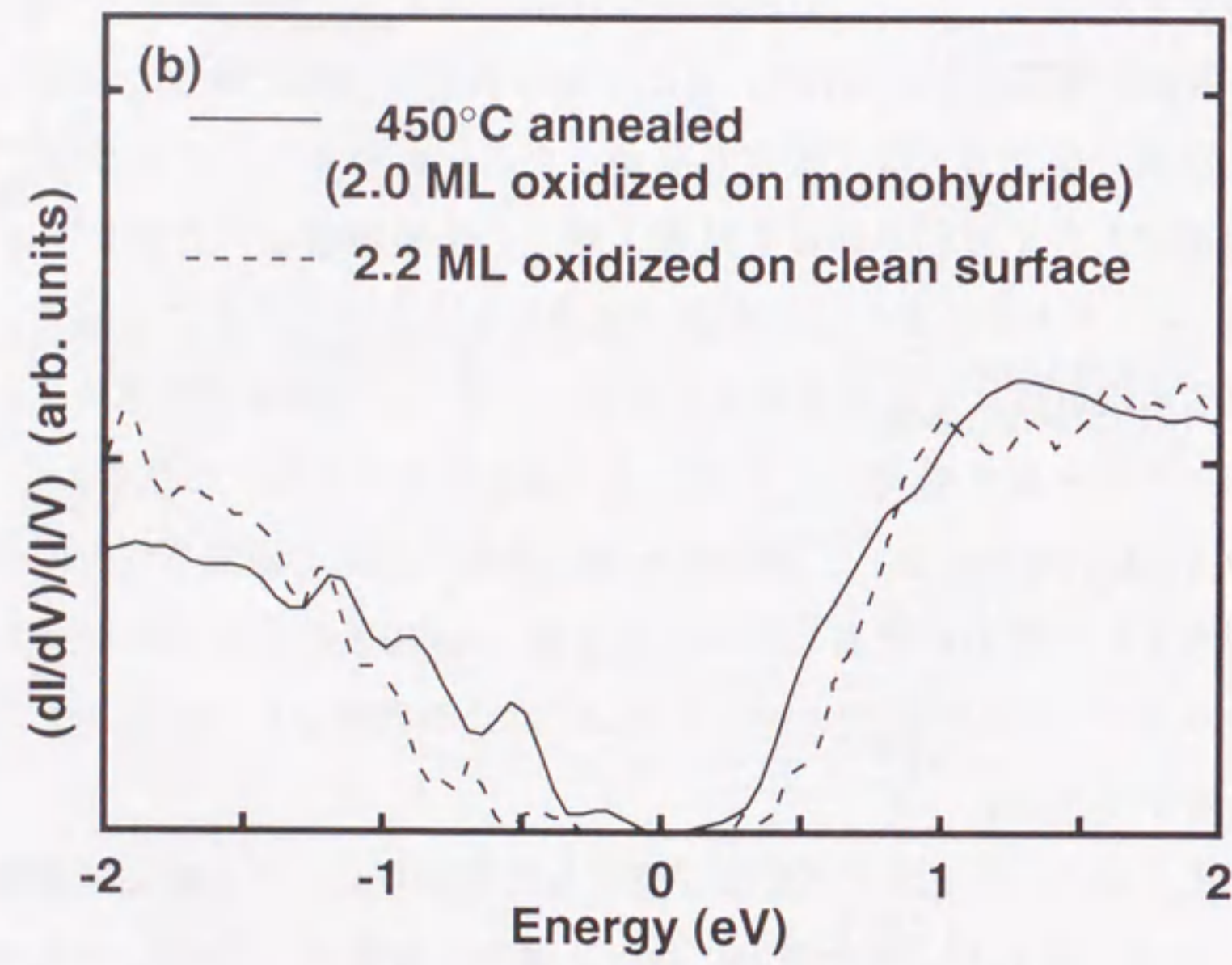


図4.8 (a) 酸化後に450°Cで熱処理した表面のSTM像。試料電圧は+2.0V、測定領域は $14.1 \times 9.2 \text{ nm}^2$ 。(b) 熱処理した表面及び清浄表面を2.3ML酸化した表面のSTSスペクトル。

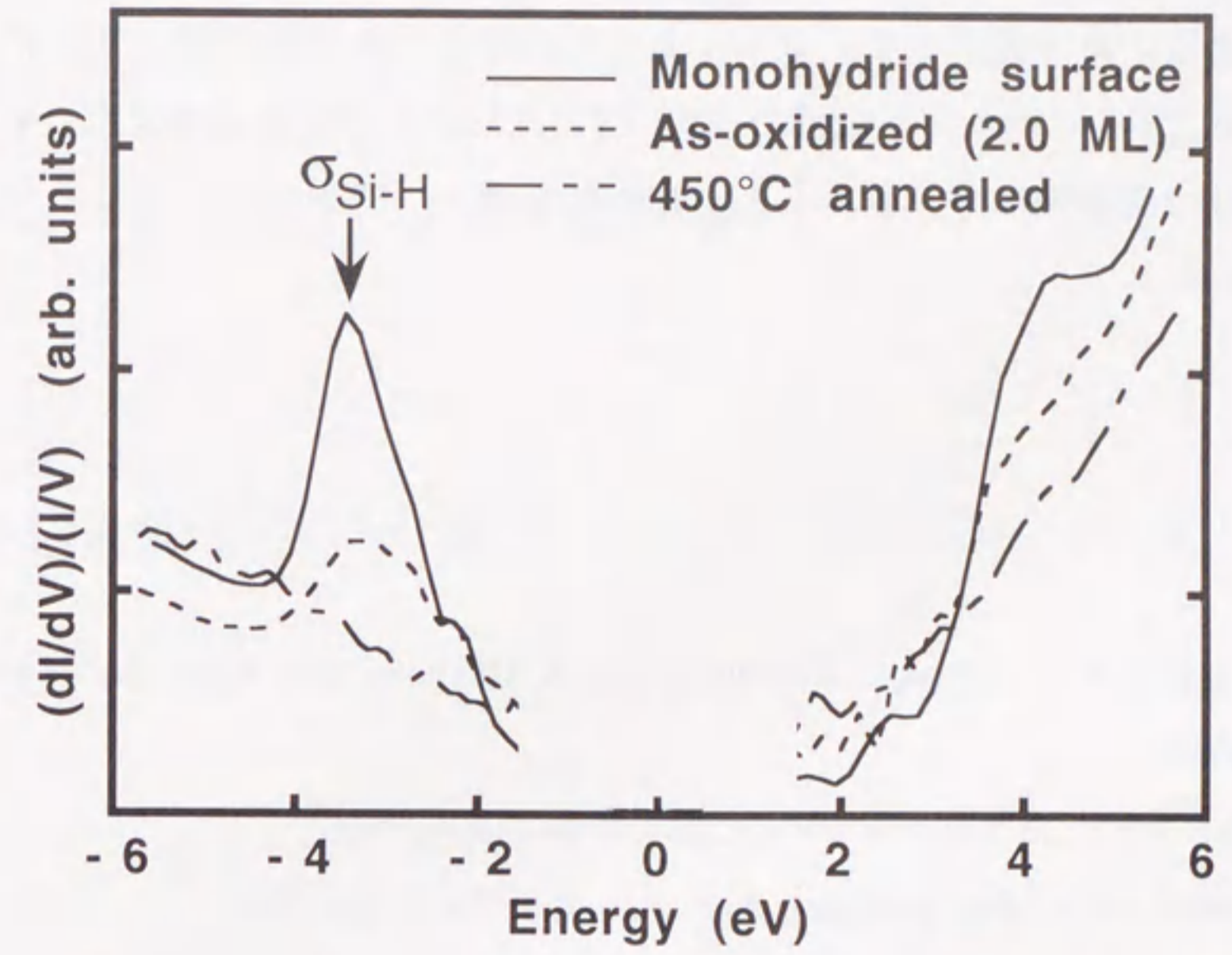


図4.9 水素終端面、2.0ML酸化した表面、及びそれを450°Cで熱処理した表面の±6Vの範囲で測定したSTSスペクトル。

験での $\sigma_{\text{Si-H}}$ 結合のエネルギーとは異なっている。この差違については、STS 法と ARPES 法の測定原理の違いによる理由が考えられる。すなわち ARPES 法は特定のエネルギー準位にある電子を光子によって励起し、その終状態エネルギーを計測する。一方、負のエネルギー領域の STS 測定において、電子は特定のエネルギー準位から探針の伝導帯へトンネルする。しかしながら、詳細については、今後の検討が必要である。

参考文献

- [1] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, and K. Raghavachali: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 656.
- [2] T. Sakurai and H. D. Hagstrom: Phys. Rev. B **14** (1976) 1593.
- [3] Y. J. Chabal and K. Raghavachari: Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1055.
- [4] J. J. Boland: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1539.
- [5] R. J. Hamers, Ph. Avouris, and F. Bozso: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2071.
- [6] G. Li, Yia-Chung Chang, R. Tsu, and J. E. Greene: Surf. Sci. **330** (1995) 20.
- [7] J. J. Boland: J. Vac. Sci. Technol. A **10** (1992) 2458.
- [8] 堀田幸司：修士論文（1995年）
- [9] H. Ibach and D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 1982).
- [10] K. Sinniah, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr., and K. C. Janda: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 567.
- [11] T. Uchiyama and T. Tsukada: J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 2205.
- [12] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, and G. V. Hansson: Phys. Rev. B **38** (1988) 13490.

第5章

STM 探針を用いた極薄シリコン酸化膜への電子注入

第5章 STM探針を用いた極薄シリコン酸化膜への電子注入

5.1 局所的なストレス印加による劣化機構の研究

第1章において述べたように、MOSFETのゲート絶縁膜として用いられているシリコン酸化膜の劣化現象に関しては、これまで様々な手法で研究されてきた[1-3]。しかしながら、MOSキャパシタを用いた電氣的測定から得られる情報は、ゲート領域内での平均情報であり、局所的な現象である絶縁膜劣化に関する原子スケールでの評価は困難である。これに対して、走査型プローブ顕微鏡は、局所的にストレスを印加し、その変化を観察できるため、絶縁破壊機構を解明しうる有力な手法として注目されている。

これまでに、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) [4]及び弾道電子放出顕微鏡 (BEEM: Ballistic Electron Emission Microscopy) [5]を用いた極薄酸化膜へのストレス印加による研究が報告されている。これらの手法は、厚い (1nm~3nm) シリコン酸化膜においても観察が可能であるが、面内分解能は十数 nm 程度であり、絶縁破壊機構の解明には至っていない。

それに対し、トンネル顕微鏡 (STM) / 走査型トンネル分光法 (STS) は、膜厚約 1nm 以上のシリコン酸化膜の観察は困難であるが、それ以下の膜厚の極薄酸化膜に対しては原子スケールでの観察が可能である。さらに、走査型トンネル顕微鏡 / 走査型トンネル分光法を用いて極薄酸化膜を観察する場合には、金属 (探針) / 絶縁体 (真空・酸化膜) / シリコン基板という接合になる。この接合構造は、MOSキャパシタの構造と非常に類似しているため、STM/STS法は、ゲート絶縁膜の局所的な劣化機構を解明するうえで非常に有力な手段である。

以上のような観点から、本章では、STM探針を用いてシリコン酸化膜 (膜厚: 0.5nm) の局所領域に対して電子を注入した。注入前後におけるSTM像の変化及びCITS測定から、シリコン酸化膜中の局所的な電子状態について検討した結果について述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製方法

本章の実験は超高真空温度可変型 STM 装置 (STM-B、第2章 2.1.2 節参照) を用いて行った。この装置は、試料作製室と STM 室により構成され、到達真空度は 1×10^{-8} Pa である。試料は Si(100)基板 (p 型、4-6 Ωcm) を用い、超高真空チャンバに導入後、約 1200°Cでの通電加熱により清浄化し、Si(100)-2x1 表面を形成した。表面のダイマー欠損密度は、約 3%であった。

低圧 (真空中) での高温酸化においては、図 5.1 に示すように基板温度と酸素分圧に依存して酸素分子による表面のエッチング及び酸化の2つの現象が起こることが知られている[6]。本実験では、シリコン酸化膜の局所劣化に関する議論を行うため、原子スケールで平坦かつ欠陥の少ない酸化膜を形成することが肝要である。そのため、高温・低圧時の酸素による表面のエッチングを避けるため、超高真空中での熱酸化は、以下に述べるように非常に注意深く行った。

熱酸化方法を図 5.2 に示す。まず最初に、通電加熱によって清浄化した Si(100)-2x1 表面を室温まで冷却する。そして基板温度を室温に保ち、酸素分圧 1×10^{-4} Pa で約 10 分の室温酸化を行う。この時の酸化膜厚は、約 0.2nm である。その後、酸素分圧 1×10^{-2} Pa の雰囲気中で基板温度を 700°Cまで昇温した。この方法によって、図 5.1 に示した酸素によるエッチングの起こる条件を経ることなく熱酸化を行うことができる。温度の計測は、赤外放射温度計を用いて行った。700°Cにおいて 25 分間の酸化を行い、膜厚 0.5nm の極薄シリコン酸化膜を形成した。

酸化膜厚の評価には、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。ただし、X 線によるシリコン酸化膜の損傷[7, 8]を避けるため、膜厚の測定は STM 観察終了後に行った。シリコン酸化膜への電子注入は STM 探針を用いて行い、電子注入による酸化膜の電子状態の変化を STM/STS 法により室温及び 77K (液体窒素により冷却) において調べた。

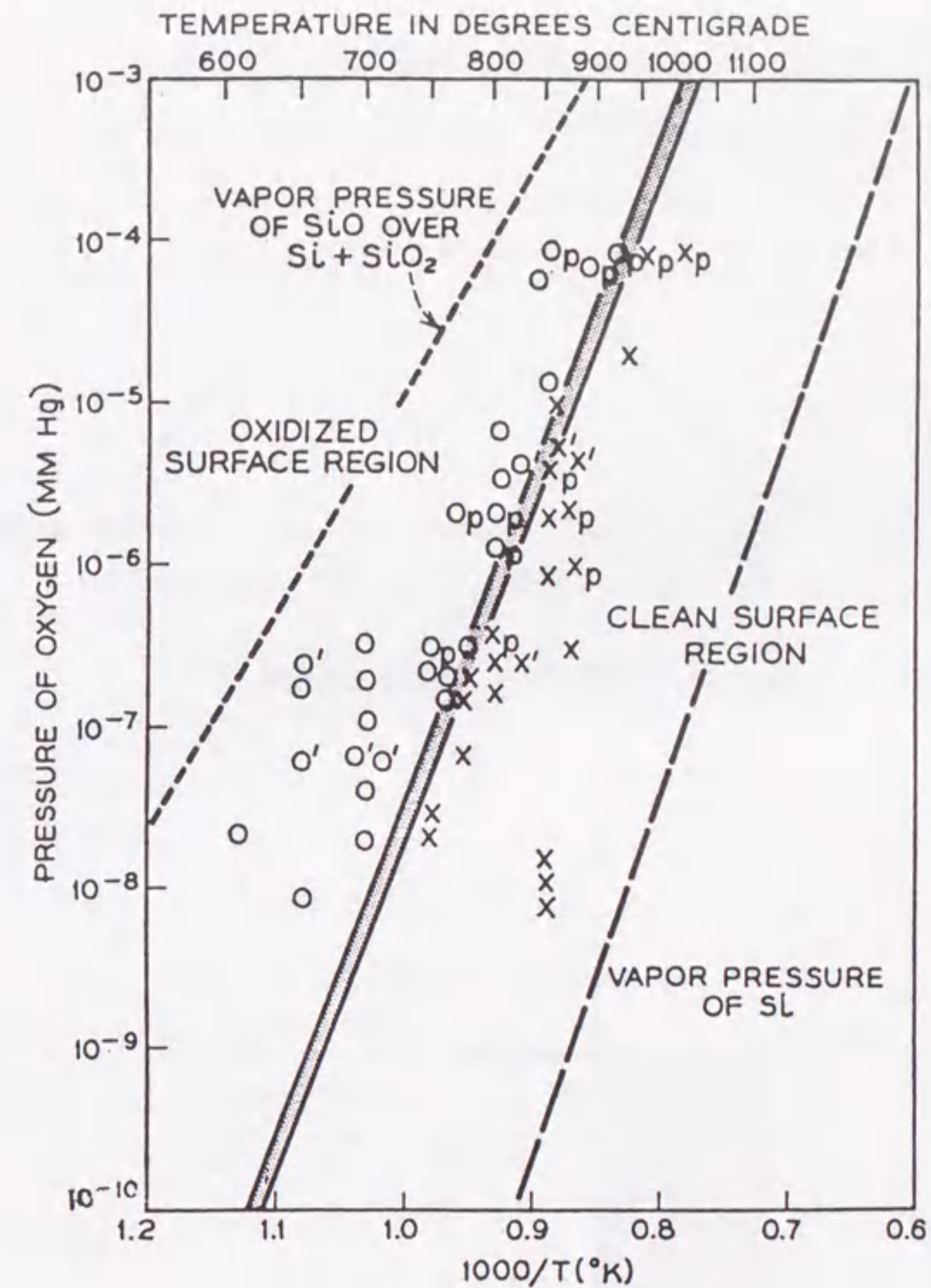


図5.1 シリコン酸化膜形成領域及び表面エッチング領域の基板温度と酸化圧力への依存性。J. J. Landerらによる報告[6]より引用した。

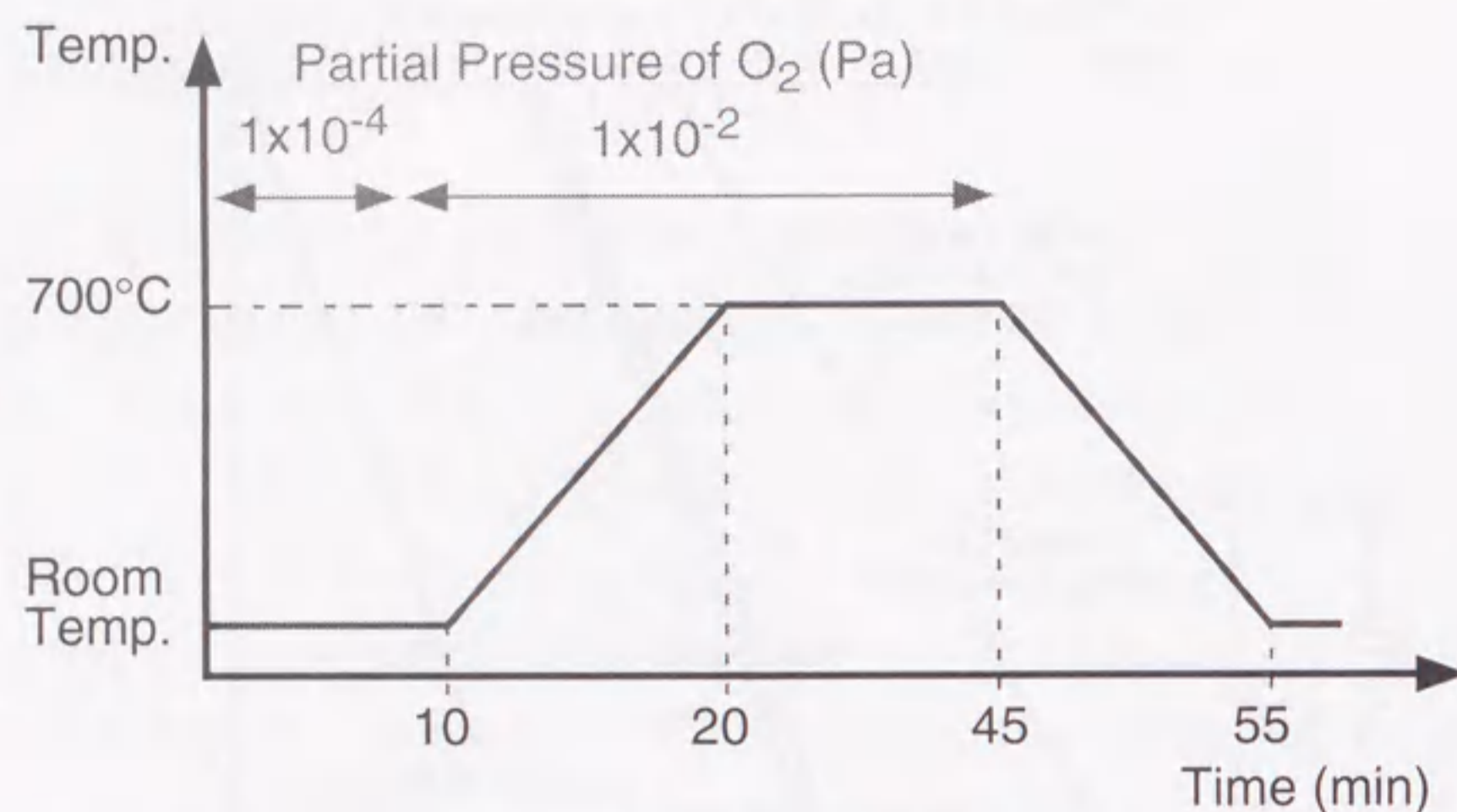


図5.2 本実験で用いた酸化プロセスの基板温度履歴。

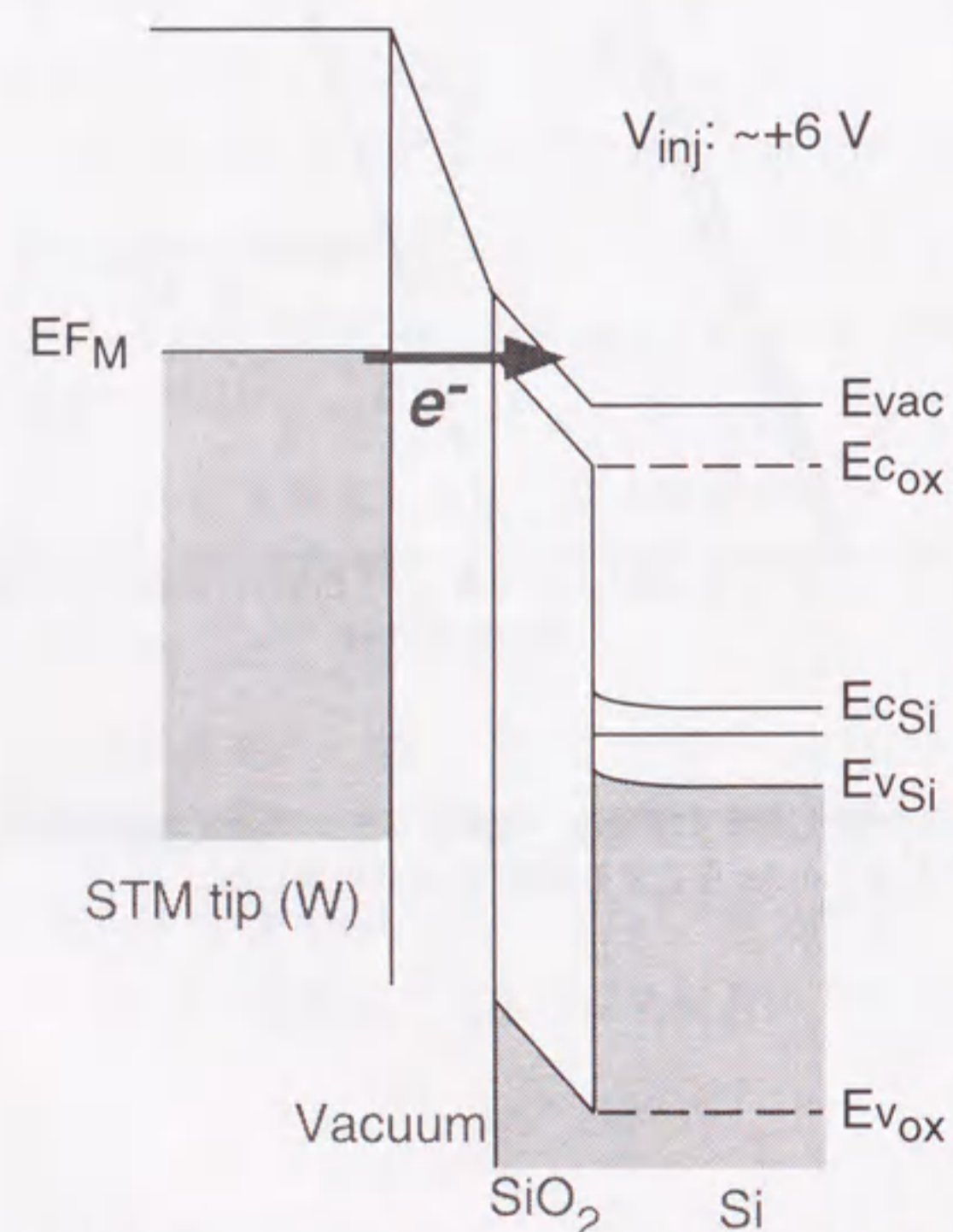


図5.3 STM探針を用いた電子注入時の模式的なエネルギーバンド図。

5.2.2 STM 探針による電子注入法

図 5.3 に、試料電圧+6V での STM 観察時における模式的なバンド図を示す。+6V 以上の比較的大きな試料電圧を印加することにより、STM 探針から酸化膜の伝導帯へ電子が F-N トンネル (Fowler-Nordheim Tunneling) する。STM 探針の走査によって試料に注入される電荷密度 Q_{inj} (Ccm^{-2})は、

$$Q_{inj} = I_t \cdot t \cdot S_{inj}^{-1} \quad (5.2.1)$$

と見積もることができる。ここで、 I_t 、 t 及び S_{inj} は、それぞれ設定トンネル電流、走査 (注入) 時間及び走査 (注入) 面積である。探針の走査に伴って変化するトンネル電流は、フィードバック回路で試料と探針の距離を調節することにより、一定に保たれる。そのため、走査中に流れるトンネル電流の平均値は、設定電流値とは異なる可能性を持つ。しかしながら、実際の走査中に流れるトンネル電流を測定した結果、適正なフィードバックを与えることにより、トンネル電流の平均値の設定トンネル電流値に対する誤差は、5%以内であった。本実験における注入条件は、 $I_t = 0.1nA \sim 1.0nA$ 、 $t = 90s$ 及び $S_{inj} = 500nm^2$ であり、 $Q_{inj} = 2 \times 10^3 Ccm^{-2} \sim 2 \times 10^4 Ccm^{-2}$ の電荷密度で電子を酸化膜に対して注入した。

5.3 実験結果

5.3.1 注入温度及び電圧依存性

図 5.4 に Si(100)-2x1 清浄表面上に 700°C で形成したシリコン酸化膜の (a) STM 像及び (b) ラインプロファイルを示す。酸化膜厚は 0.5nm (4ML) である。4ML 酸化した試料表面においても単原子層ステップが観察され、テラス領域における自乗平均ラフネスは 0.07nm であった。これらの結果から原子スケールで平坦な極薄シリコン酸化膜が形成されていることがわかる。

図 5.5 に、注入電圧+6V において電子を注入した後の表面 STM 像を示す。図中の

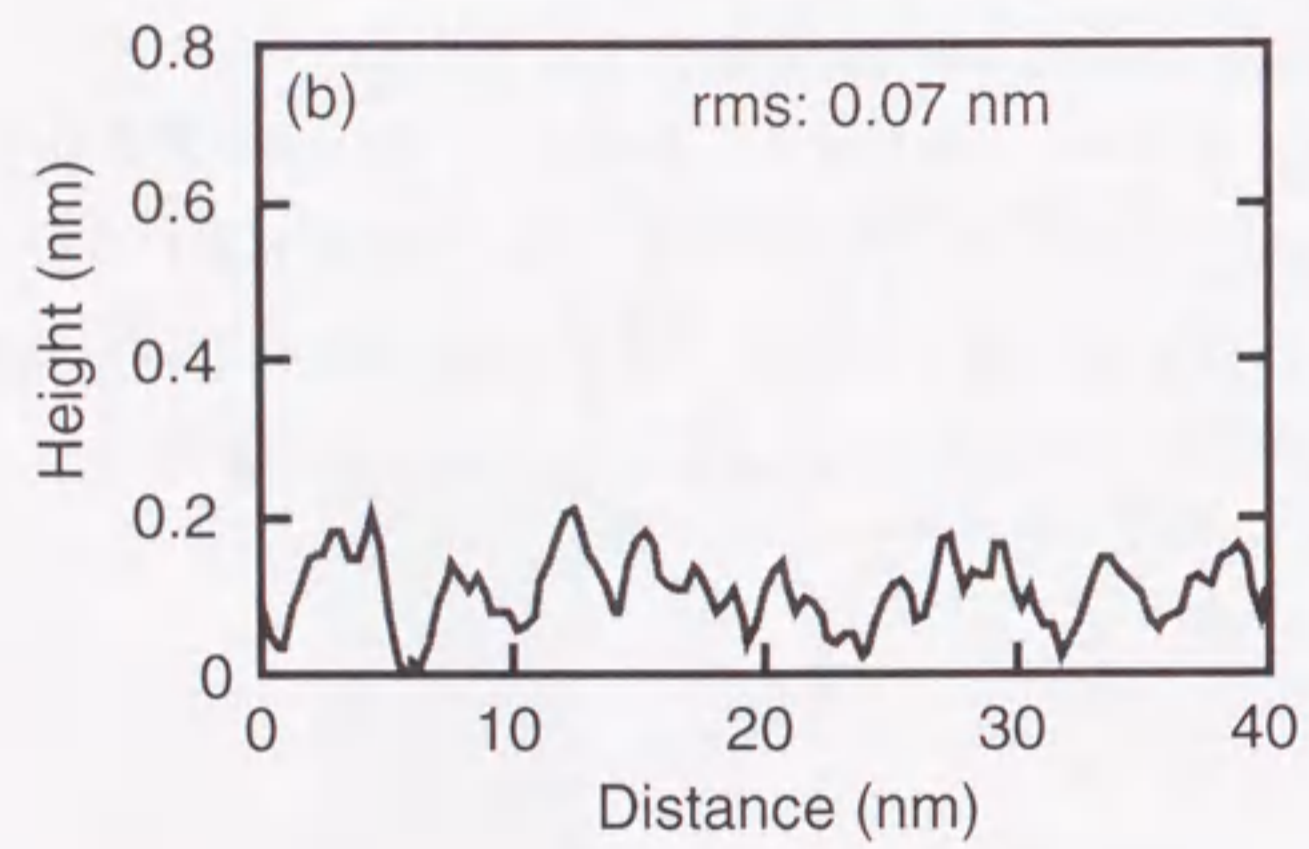
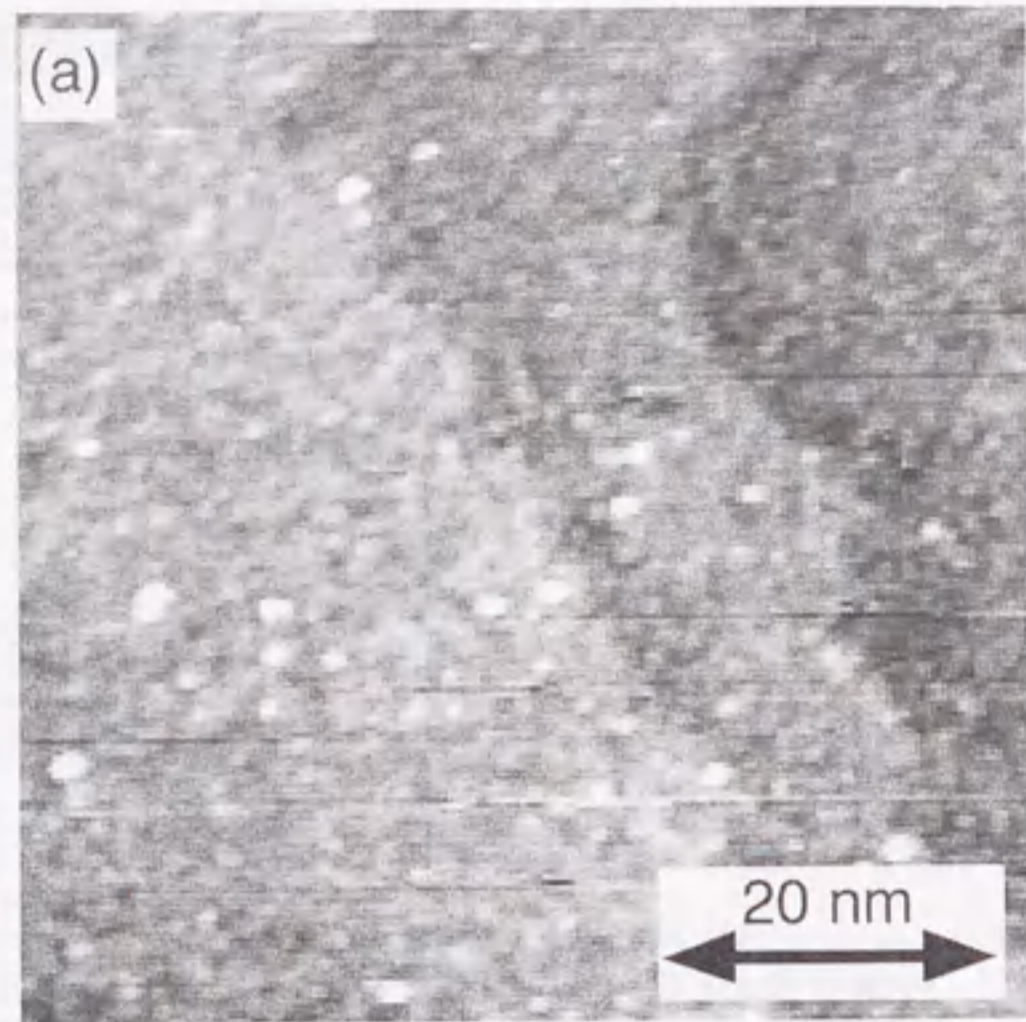


図5.4 4ML (膜厚 : 0.5nm) の熱酸化膜の (a) STM像と (b) ラインプロファイル。STM観察時の試料電圧は+4.0V。

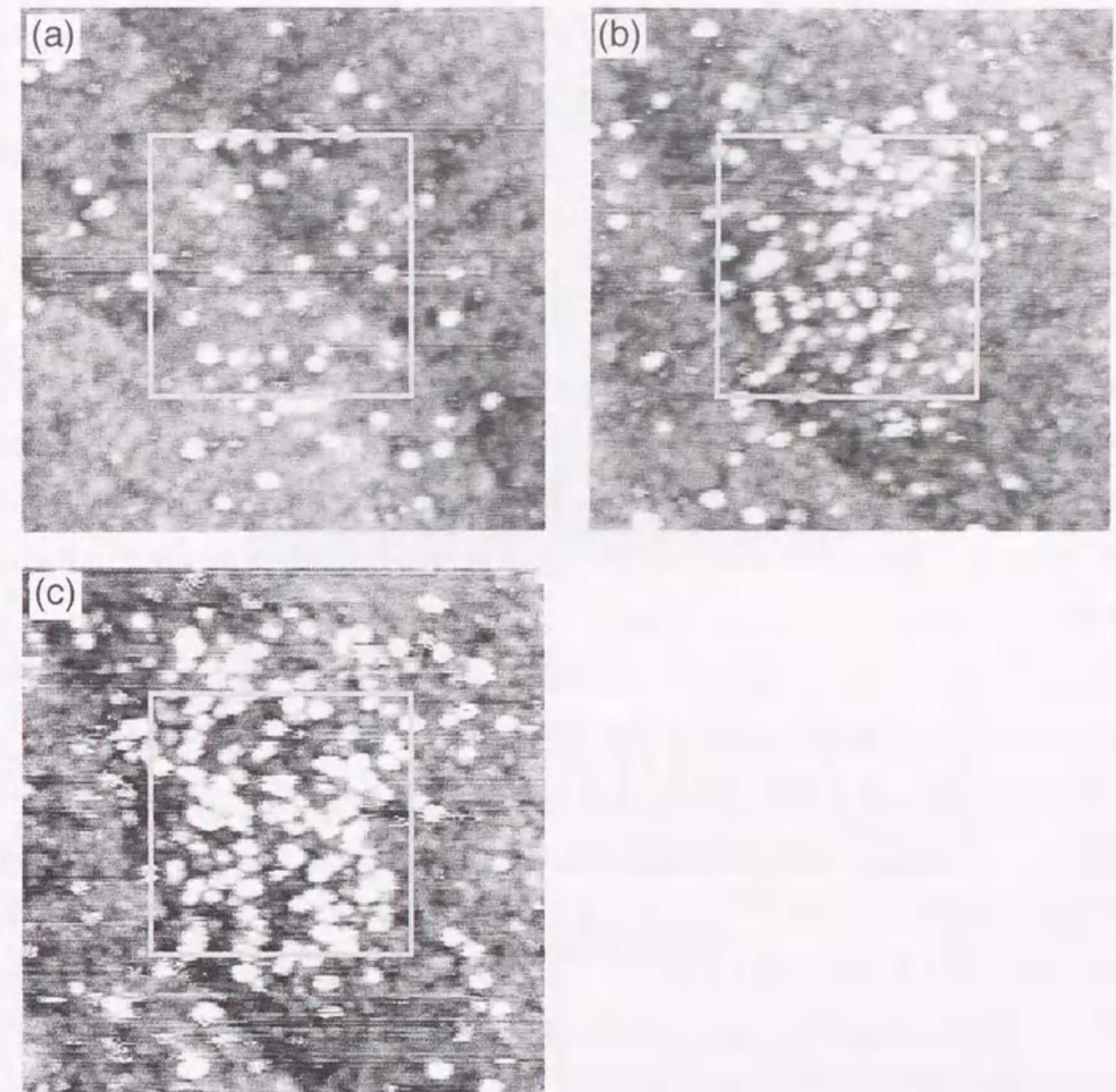


図5.5 表面に生成される輝点密度の注入電荷量依存性。図中の白枠は注入領域に相当する。注入は試料電圧+6Vで行い、STM観察は+4Vで行った。STM像の走査領域は、すべて $50 \times 50 \text{ nm}^2$ 。

白枠は、この STM 像を得る直前に電子を注入した領域に相当する。図 5.5 (a)、(b) 及び (c) における注入電荷密度は、それぞれ $1.8 \times 10^3 \text{ Ccm}^{-2}$ 、 $9.1 \times 10^3 \text{ Ccm}^{-2}$ 、及び $1.8 \times 10^4 \text{ Ccm}^{-2}$ である。白枠の注入領域に輝点が生成され、その密度は、注入電荷量の増加に伴い増加していることがわかる。図 5.5 (a) において、電子注入は酸化膜表面に存在する 2つのステップに跨って行ったが、輝点の生成に関してステップ端の優先性は観測されなかった。

注入電圧をさらに大きくし、+8V で電子を注入した後の STM 像が、図 5.6 (a) である。図中の白枠は、この STM 像を得る直前に電子を注入した領域を示す。注入電荷密度は $1.3 \times 10^4 \text{ Ccm}^{-2}$ である。+6V での注入時と同様、輝点の生成が見られるが、生成密度は大きく、その分布は注入領域外にまで及んでいることがわかる。図 5.6 (b) のラインプロファイルに示すように、注入後に現れた輝点の典型的な直径及び高さは、それぞれ 2nm 及び 0.4nm であった。また、注入領域での自乗平均ラフネスは 0.14nm に増加した。

図 5.7 は、注入電圧+6V 及び+8V で基板温度 77K 及び室温におい電子注入を行った時に生成した輝点密度の注入電荷量依存性である。+6V の注入電圧においては、注入量の増加に伴い輝点の密度が増加していくが、約 $1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以上の注入量ではほぼ一定になっている。一方、試料電圧+8V で注入を行ったときの輝点密度は注入量に依存せず一定である。また、一定値に達したときの密度は、注入電圧+6V 及び+8V とともに、77K よりも室温で注入を行ったときの方が大きい。MOS キャパシタを用いたストレス印加の実験において、シリコン酸化膜中のトラップ生成確率は高温ほど大きくなる事が報告されている[9]。DiMaria らは MOS キャパシタを用いた実験から、酸化膜の伝導帯で 2eV 以上の運動エネルギーを持つ電子がトラップを生成することを報告している[10]。STM 探針を用いた電子注入において、この条件は約+6.2V 以上の注入電圧に対応する。

図 5.7 において、注入量の増加に伴い輝点密度が飽和することから、酸化膜中に輝点の起源となるものが予め存在していると考えられる。室温において+8V で注入した時の輝点の平均密度 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ は、Si(100)-2x1 清浄表面の表面ダイマー密度の約 4%に相当する。このことは、電子注入によって生成した輝点が酸化前の表面欠陥と相関を持つことを窺わせるが、輝点の起源についての詳細は、第 6 章において述べる。STM 像において観察されたこれらの輝点は、酸化膜中の局所的なモフォロジ

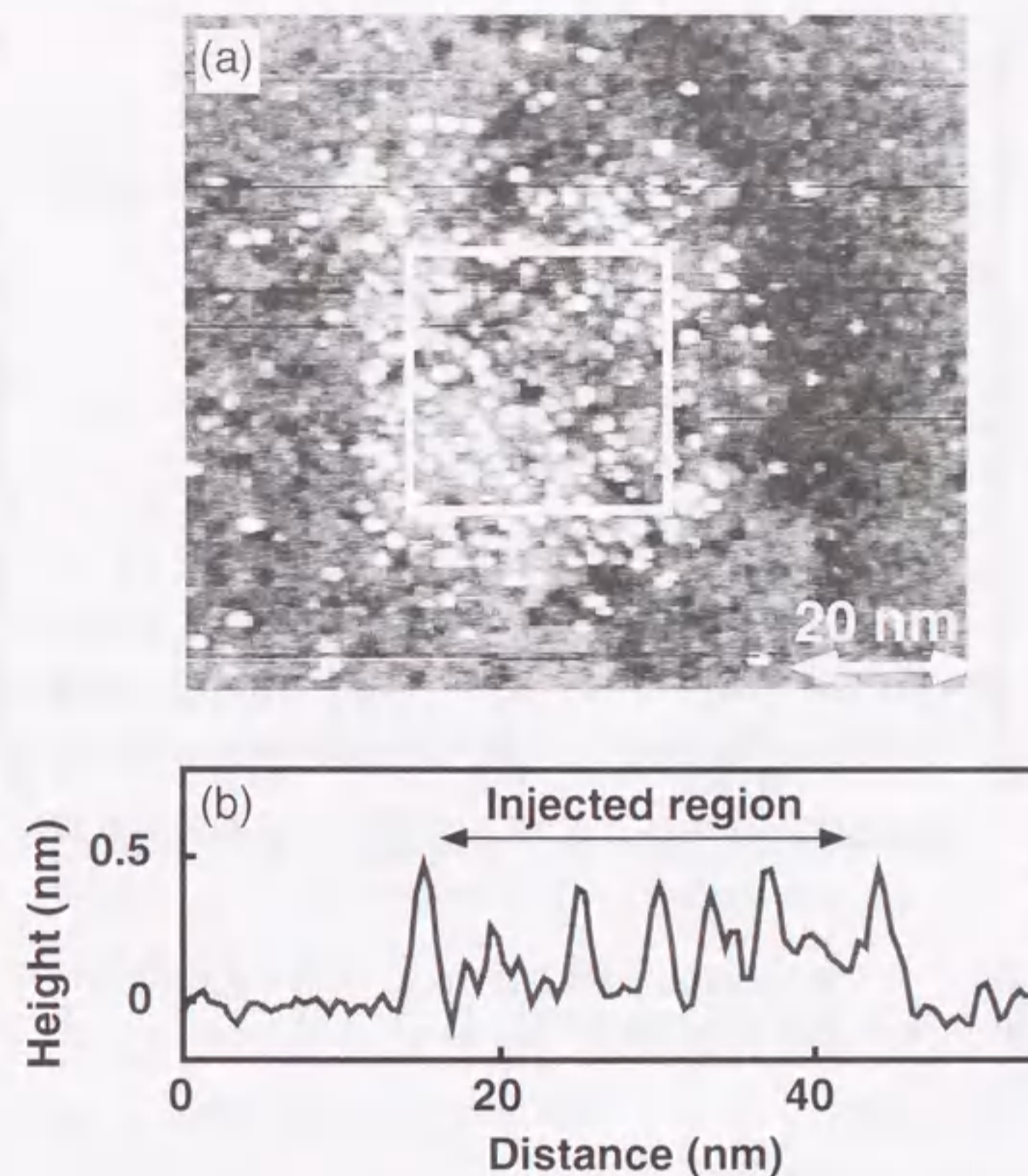


図5.6 注入電圧+8Vで酸化膜に電子を注入した後の (a) STM像及び (b) ラインプロファイル。STM観察は、試料電圧+4Vで行った。図中の白枠は、注入量域に相当する。注入電荷量は、 $1.3 \times 10^4 \text{ Ccm}^{-2}$ 。

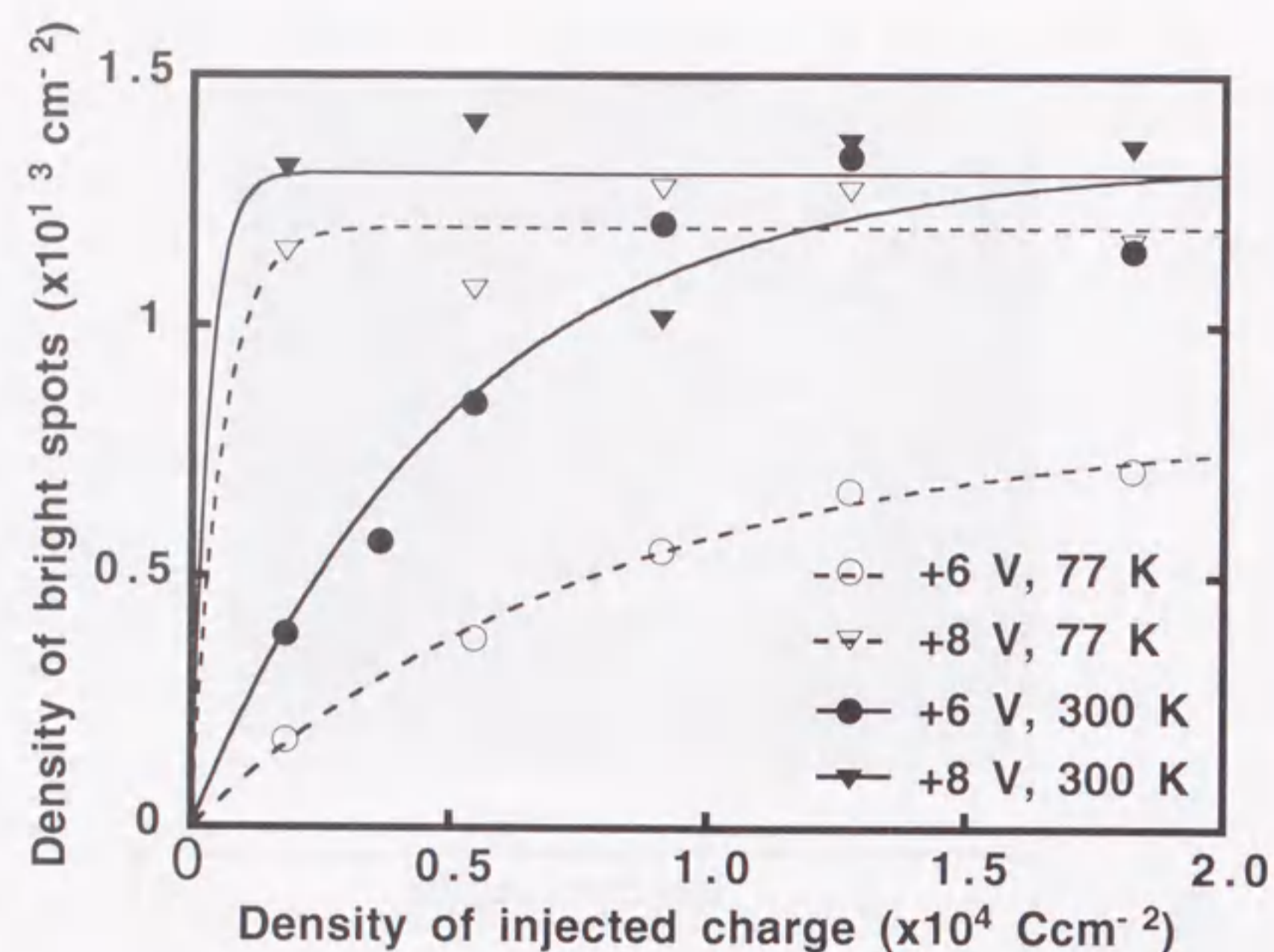


図5.7 生成輝点密度の注入電荷密度依存性。注入は、500nm²の領域に対し、約90sの走査時間で行った。

一、局所的な電子状態もしくは結合状態の変化等に起因することが考えられるが、次節において輝点の電子状態について検討する。

5.3.2 局所電子状態の評価

電子注入によって極薄酸化膜に生成した輝点の局所電子状態を検討するため、CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) 測定を行った。CITSの詳細については、第2章 2.3.1 節に記した。図 5.8 に、電子注入前後の酸化膜に対して行った CITS 測定から得られた I-V 特性を示す。注入電圧は+8Vであり、生成した輝点密度は、 $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。○、▲及び●は、それぞれ未注入領域、電子注入によって生成した輝点上 (on bright spots)、及び輝点周囲 (other regions) の領域からのスペクトルである。輝点上及び輝点周囲の領域は、図 5.8 の挿入図に示す場所に相当する。CITS 測定における試料-探針間の距離は、試料電圧+3.8Vにおいて 0.4nA のトンネル電流が流れるように決定した。+4V 付近で各 I-V 特性の電流値がほぼ等しくなっているのは、この測定条件の為である。

電子注入後の酸化膜から得られた I-V 特性 (▲及び●) は、注入前のものと比べて低電圧側において電流の増加が見られる。+4V 以上の領域では、輝点の周囲よりも輝点上の方が電流値が小さい。このことは STM 像で明るく見えた輝点が、+5V 以上の CITS 像 (電流像) においては反転して暗くなる事でも明示化することができる。図 5.9 (a) は、CITS 測定時のトポグラフ像であり、通常の STM 像と同じく定電流条件での探針の Z 方向の変位量を二次元像にしたものである。試料電圧は+4.0V である。一方、図 5.9 (b) は、各位置 (画素) において I-V 測定を行ったときの、+5.8V での電流値を二次元像にしたものである。CITS 測定において、これら2つの像は同時に得られるため、原子スケールでの局所電子状態を議論することが可能である。これらを比較すると、図 5.9 (a) で輝点として観察される領域は、図 5.9 (b) においては暗くなっていることがわかる。

図 5.9 における CITS 像の変化を解釈するために、まず試料電圧+4.0V 及び+5.8V でのトンネル伝導について考察する。図 5.10 (a) 及び 5.10 (b) は、試料電圧+4.0V 及び+5.8V での STM 観察時における模式的なバンド図である。これらの条件におい

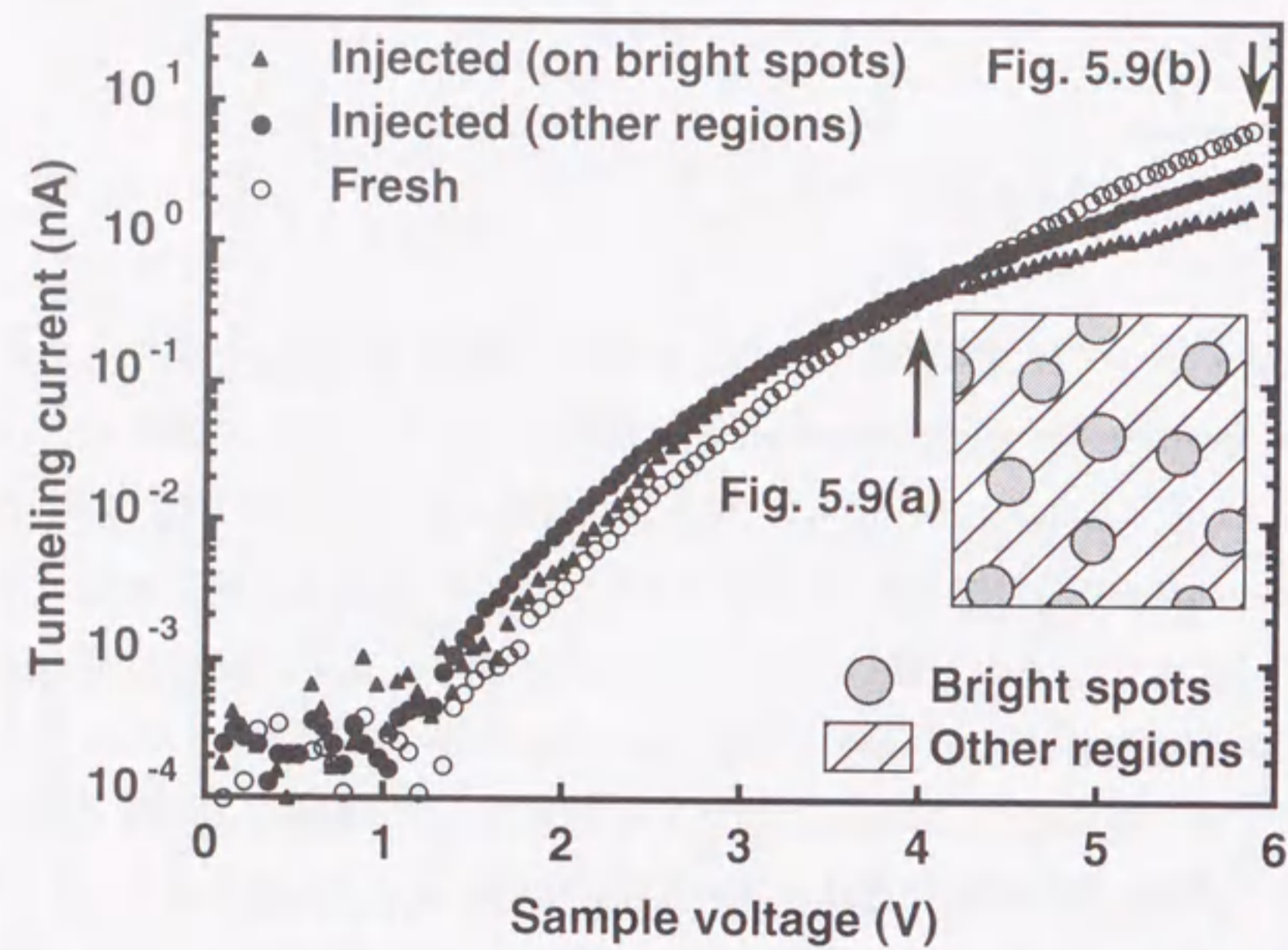


図5.8 電子注入領域及び未注入領域におけるI-V特性。試料・探針間の距離は、試料電圧+4.0Vにおいて0.3nAのトンネル電流が得られるように決定した。

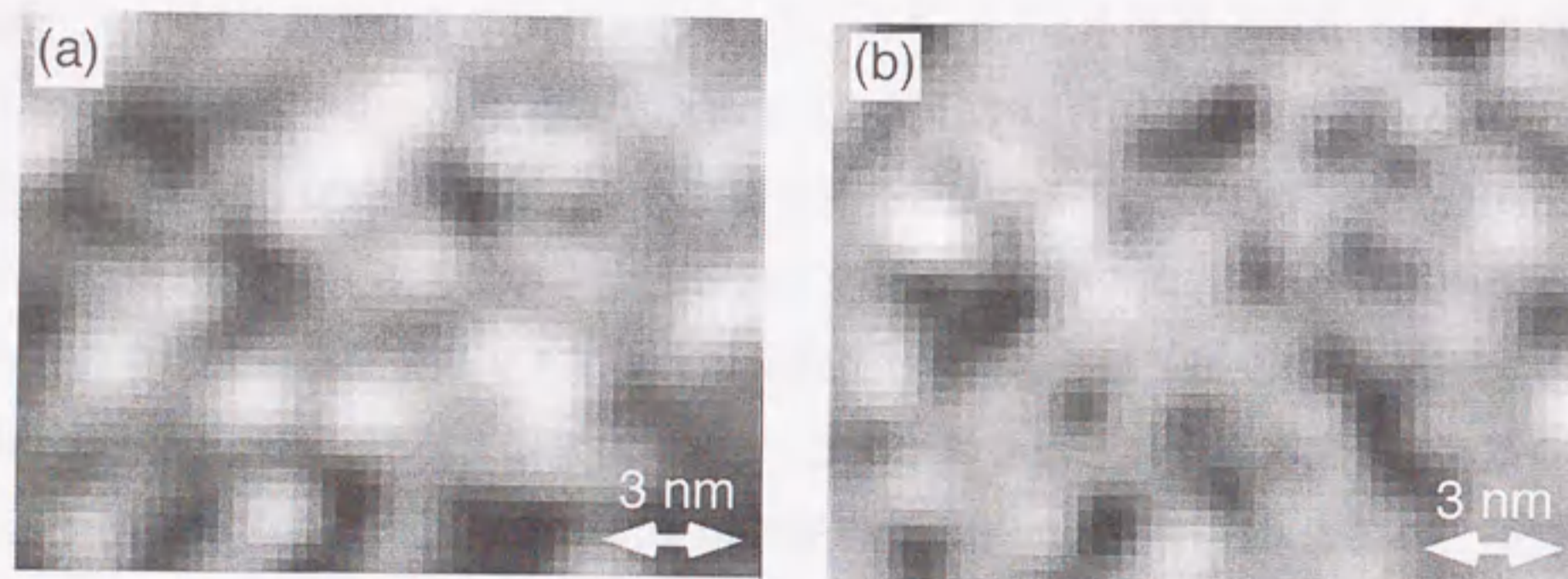


図5.9 電子注入を施した酸化膜表面でのCITS像。(a)及び(b)は、それぞれ+4.0VにおけるSTM像及び+5.8Vにおける電流像であり、図5.8中に示した矢印の電圧での二次元像に対応する。

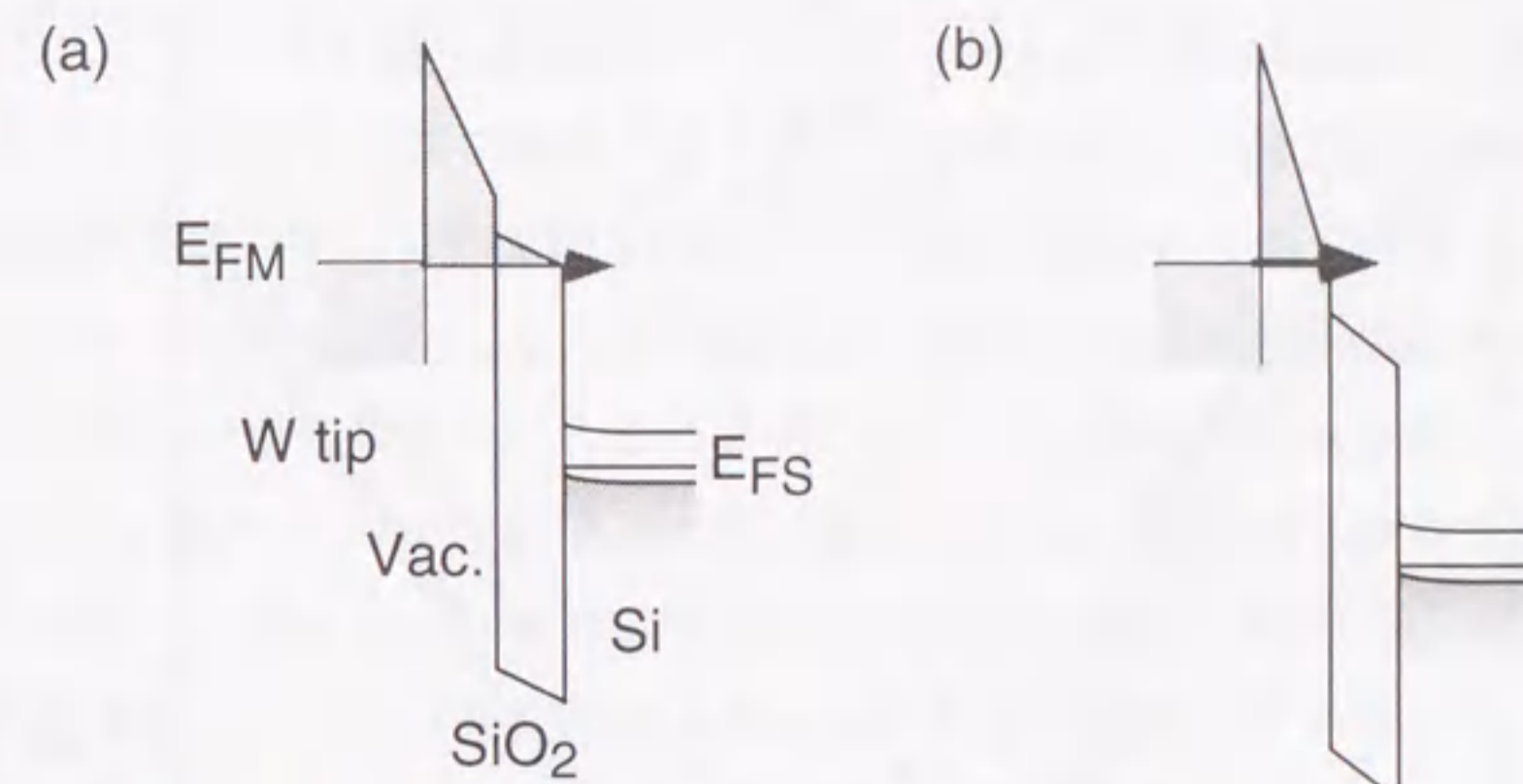


図5.10 試料電圧が、(a) +4.0V及び(b) +6.0Vにおける電子のトンネルに関する模式的なエネルギーバンド図。

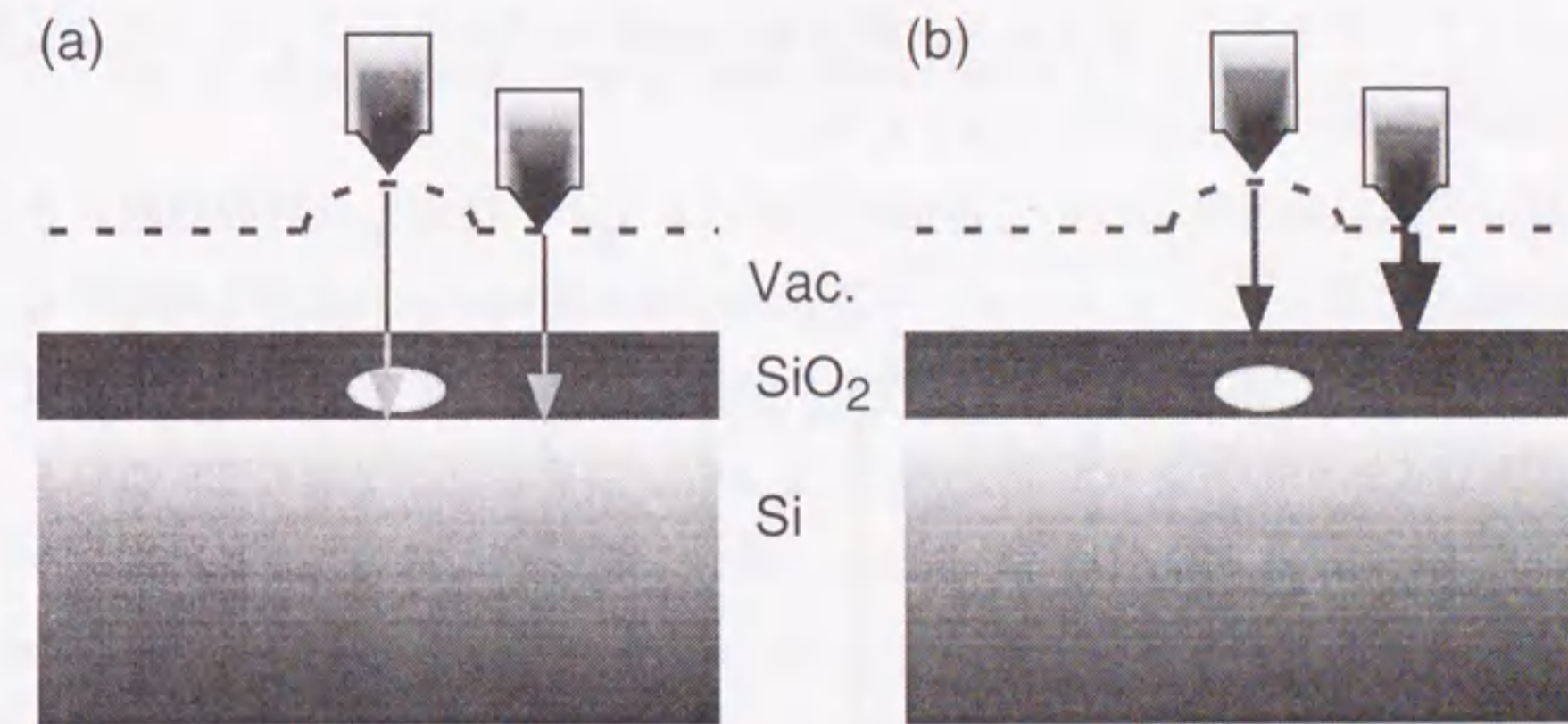


図5.11 輝点が酸化膜中の局所的な電子状態であるとしたときの探針の軌跡とトンネル電流に関する模式図。矢印の太さはトンネル電流値の大きさを反映している。

て、探針のフェルミレベルにある電子は、(a) Si/SiO₂ 界面の Si 伝導帯及び (b) 酸化膜の伝導帯にトンネルする。電子のトンネル確率は電子がエネルギー障壁として感じる矩形部分の面積を反映するため、+5.8V での電流像 (図 5.8 (c)) における暗い領域は、探針と酸化膜に挟まれた真空領域が他の領域に比べて厚いことを意味する。すなわち、試料と探針の距離が決定される+4.0V 印加時は、酸化膜中の導電的な電子状態により探針は遠ざかり、輝点として観察される。一方、その試料と探針の距離を保持したまま+6V を印加したときに得られるトンネル電流値は、遠ざかったことによる真空障壁の増加のため、他の領域に比べて低くなる。その様子を、図 5.11 (a) 及び 5.11 (b) に示す。図中の点線は探針の走査トレースを示し、矢印の太さ及び終点は、トンネル電流値及び電子のトンネル先を反映している。輝点が酸化膜の形状的な凹凸を反映していると仮定すると、このような CITS 像における明暗の反転は起こらない。

以上の考察から、STM 像に現れる輝点は、酸化膜の形状的な凹凸を反映したものではなく、酸化膜中の局所的な電子状態によって探針が遠ざかったことによるものであるということが出来る。すなわち、輝点は、STM 探針からの電子注入による酸化膜中の局所的な電子状態の変化を反映している。

次に、輝点の電気的性質について詳細に検討するため、探針と試料の距離を小さくした STS 測定によって、フェルミレベル近傍のエネルギーバンド状態を考察する。未注入領域及び注入領域における I-V 特性を、図 5.12 に示す。試料と探針の距離は、+2.8V において 0.4nA のトンネル電流が流れるように決定した。2つの I-V 特性を比較すると、注入領域から得られた I-V 特性は、未注入領域から得られたものに比べ、トンネル電流の立ち上がる電圧位置が負バイアス方向にシフトしていることがわかる。このような電子注入による電圧のシフトは、0.7nm の熱酸化膜においても観測された。このネガティブシフトは、Si/SiO₂ 界面において Si の表面ポテンシャルが変化していることを示している。この結果と、前述した輝点が酸化膜中の局所的な電子状態を反映していることを併せて考慮すると、輝点は酸化膜中に存在する正に帯電したトラップであると結論できる。この結論について以下に詳述する。

図 5.13 は、電子注入前 (点線) 及び注入後 (実線) の SiO₂/Si 構造の模式的なバンド図である。酸化膜中に形成された正に帯電したトラップ (正電荷トラップ) によって、シリコン側に電子または負の空間電荷が誘起される必要がある。その結果、

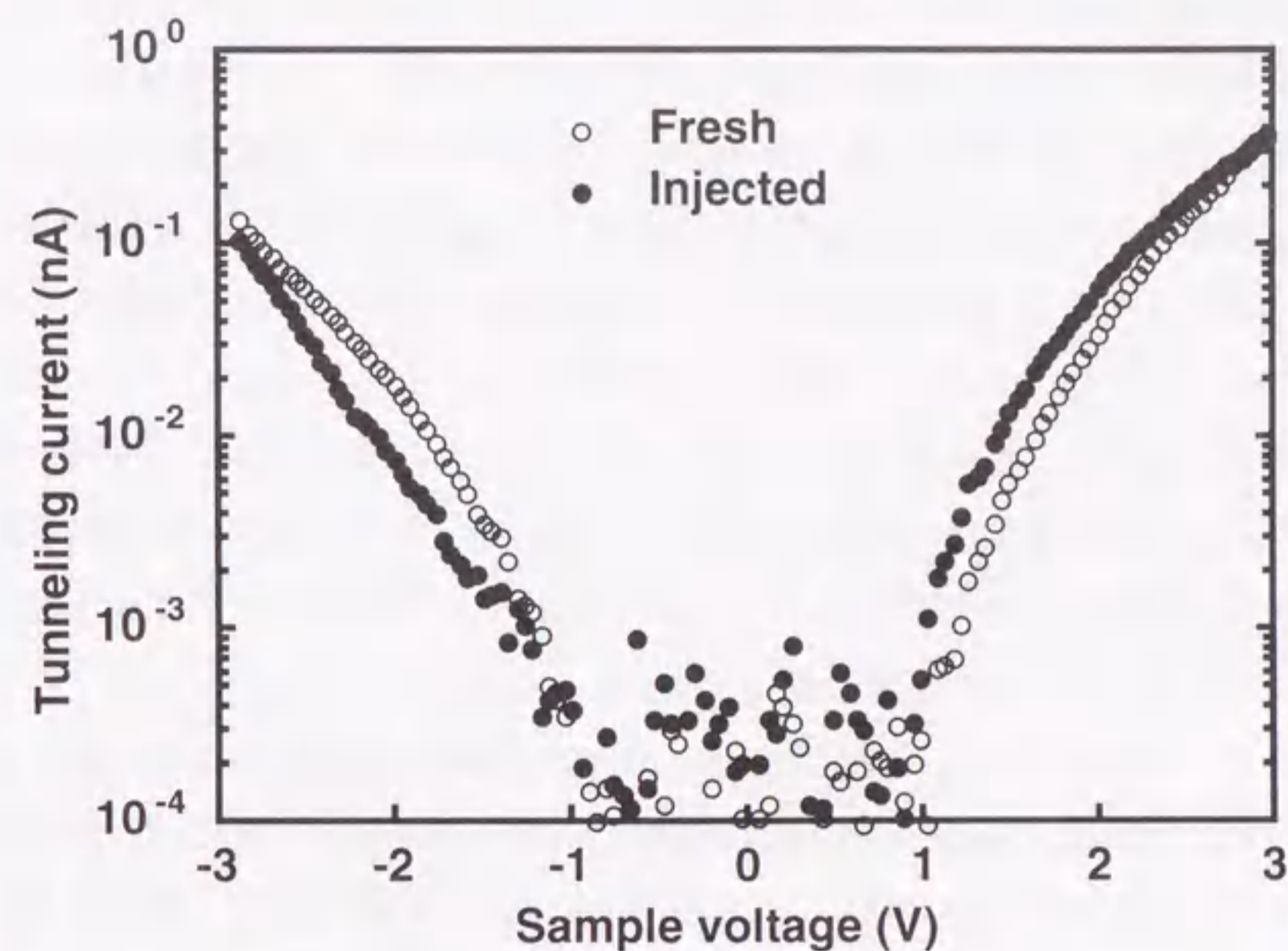


図5.12 電子注入前後におけるI-V特性の変化。電子注入量は、 $1.8 \times 10^3 \text{ Ccm}^{-2}$ 。

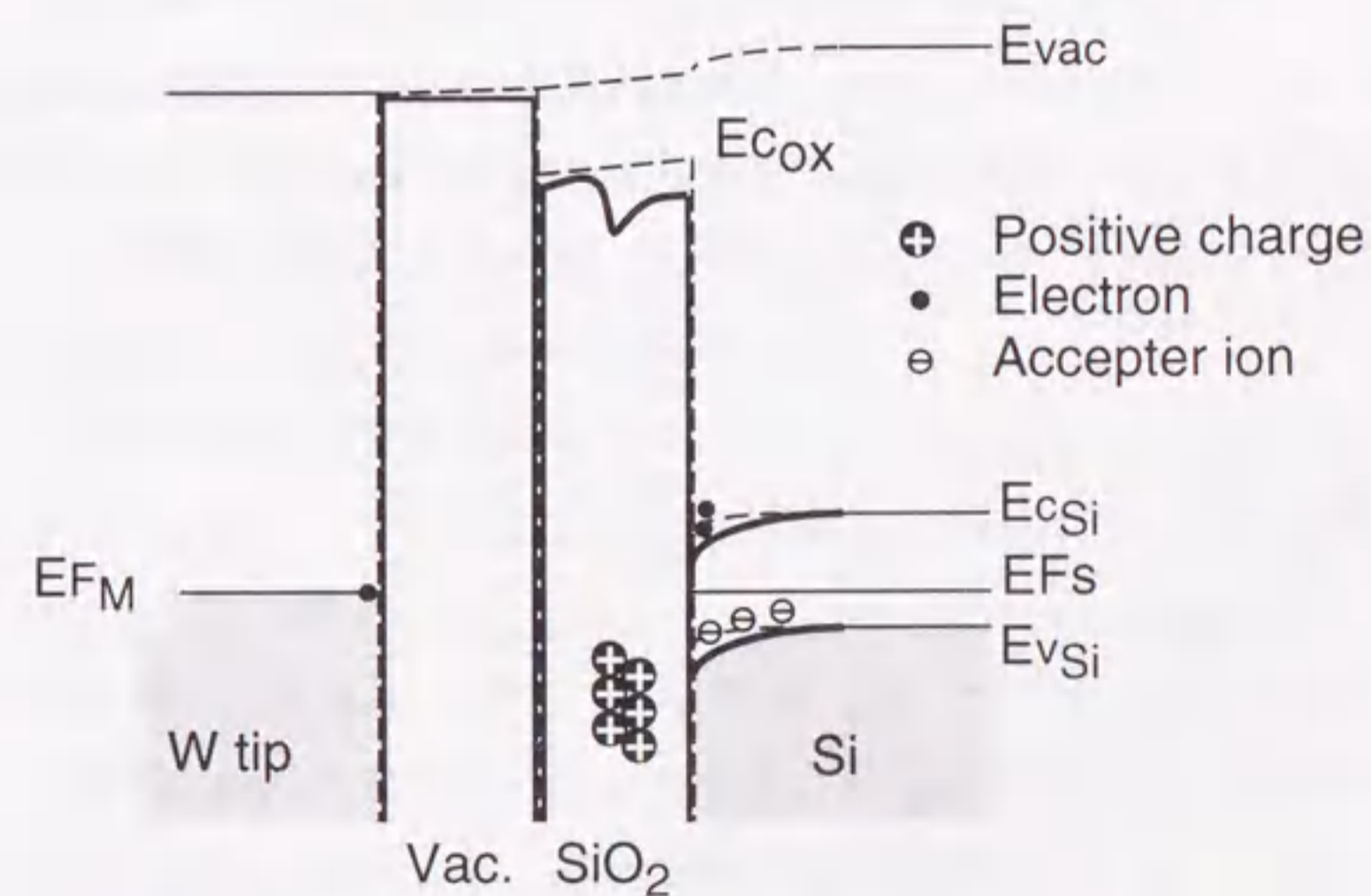


図5.13 電子注入後のエネルギーバンド模式図。注入前の状態を点線で示した。

Si/SiO₂ 界面においてシリコンのバンドベンディングが引き起こされる。このバンドベンディングによる表面ポテンシャルの変化が、注入領域からの I-V 特性で観測されたネガティブシフトに対応していると考えられる。

正電荷トラップは、主に Si/SiO₂ 界面近傍のシリコン酸化膜側（構造遷移領域）に存在することが報告されている[11, 12]。本実験で用いた酸化膜の膜厚は 0.5nm であり、Si/SiO₂ 界面に存在する構造遷移領域と同程度である。そのため、本実験において正電荷トラップが観察されたことは、これまでの報告と矛盾しない。また、酸化膜中に正電荷が生成することにより、図 5.13 に示したように酸化膜のエネルギー障壁が減少する。このことは STM 走査時において、電子のトンネル確率が局所的に増加し、探針が試料表面から遠ざかることを示唆しており、酸化膜中の正電荷トラップが輝点として観察されることと良く符合する。

Watanabe らは、Si(111)面上に形成した膜厚 1nm のシリコン酸化膜に対し、STM 探針からの電子注入を行った結果、輝点が生成することを観察し、それが酸化膜中の局所的なリーク伝導パスであると報告している[13]。本実験においては、輝点は酸化膜中の正電荷トラップであるという結果が得られたが、基板面方位及び注入条件を考慮に入れると、これは解釈の相違ではなく、異なった現象を観測しているものと考えられる。これについての詳細な検討は、次章（第6章）において行う。

約 0.2V のネガティブシフトが見られた注入表面において、観察された輝点密度は $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。酸化膜中の正電荷による電気力線が、シリコン基板の反転層の電子によって終端されていると仮定すると、酸化膜中の正電荷密度 n_t は、

$$n_t = \frac{\epsilon_{ox}}{d_{trap}} \cdot \frac{V_{shift}}{q} \quad (5.3.1)$$

と表すことができる。ここで、 ϵ_{ox} 及び q は、それぞれシリコン酸化膜の誘電率及び素電荷であり、 V_{shift} 及び d_{trap} は、電圧のシフト量及び Si/SiO₂ 界面からの正電荷トラップ位置である。今、正電荷が酸化膜の中心、すなわち Si/SiO₂ 界面から 0.25nm の距離に存在するとした場合、0.2V の電圧シフトを引き起こすためには、 $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ のトラップ密度が必要である。一方、STM 像から見積もられた輝点の密度は $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であり、エネルギーシフトに必要なトラップの密度とほぼ等しい。このことは、

輝点が正の素電荷を持つ単独のトラップであることを示唆している。

さらに、注入による電圧のネガティブシフトは、注入領域内の輝点以外の領域においても観察された。本実験で用いた Si 基板の Debye 長は約 65nm であり、隣り合った輝点の距離に比べて十分大きい。従って、輝点以外の領域においても電圧のシフトが観測されたという事実は、Si/SiO₂ 界面におけるバンドベンディングが注入領域内で一様に起きていることを示している。

参考文献

- [1] J. Maserjian and N. Zamani, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 559.
- [2] R. Rofan and C. Hu, *IEEE Electron Devices Lett.* **12** (1991) 632.
- [3] M. Depas, T. Nigam, and M. M. Heyns, *Solid-State Electronics* **41** (1997) 725.
- [4] C. J. Kang, C. K. Kim, J. D. Lera, Y. Kuk, K. M. Mang, J. G. Lee, K. S. Suh, and C. C. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 1546.
- [5] R. Ludeke and H. J. Wen, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 3123.
- [6] J. J. Lander and J. Morison: *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2089.
- [7] C. W. Gwyn: *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 4886.
- [8] T. P. Ma: *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 615.
- [9] H. Satake and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3489.
- [10] D. J. DiMaria, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) 5234.
- [11] J. M. Aitken, D. R. Young, *IEEE Trans. NS-24* (1977) 2128.
- [12] Hattori, *Critical Review in Solid State and Materials Science*, **20** (1995) 339.
- [13] H. Watanabe, K. Fujita and M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 1987.

第6章

極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップ

第6章 極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップ

6.1 はじめに

第5章において、STM 探針を用いた電子注入により、シリコン酸化膜上に生成した輝点が、酸化膜中の局所的な電子状態を反映したものであり、単一の正電荷トラップであることが見出された。MOS キャパシタを用いた研究から、シリコン酸化膜中の正電荷トラップ（ホールトラップ）を生成する局所構造として、酸素欠損、歪んだ Si-O-Si 結合、Si-H 結合、ならびにこれらが切れることによって生成した Si のダングリングボンド等の報告がなされている[1-6]。本章では、その起源及び生成機構についての検討を行う。

図 5.7 (第5章) において、STM 探針を用いた電子注入によって生成した輝点密度の注入電荷量依存性を示した。輝点密度は、注入電圧+6V においては注入電荷量の増加に伴って増加し、飽和する傾向を有した。また、+8V で注入した場合には、輝点密度は注入電荷量によらずほぼ一定となり、その飽和輝点密度は、約 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。図 5.7 において述べたように、この密度は Si(100)-2x1 表面の Si ダイマー数の約 4%に相当し、酸化前表面に存在するダイマー欠損率とほぼ等しい。この点に着目し、酸化前表面のダイマー欠損率が異なる表面に対して酸化膜を形成し、ダイマー欠損と正電荷トラップの相関について検討した。

6.2 実験方法

実験は、第5章と同一の超高真空 STM 装置 (STM-B、第2章 2.1.2 節参照) において行った。試料として、Si(100)基板 (p 型、4-6 Ωcm) を用いた。約 1200°Cにて通電加熱することにより、表面ダイマー欠損密度が約 3%の Si(100)-2x1 清浄表面を作製した。この表面を基板温度 700°Cにおいて、分圧 $5 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ の酸素雰囲気中に曝すことにより酸素分子によるエッチングを行い、表面欠陥を形成した。酸化中の更なるエッチングを避けるため、酸化は、図 5.2 (第5章) において示した方法を用いて行

った。

酸化前表面の欠陥密度と形成した酸化膜の局所電子状態の相関について、STM 観察を行い、さらに探針からの電子注入を行うことによる表面電子状態の変化について検討した。

6.3 実験結果

6.3.1 Si(100)-2x1 表面のダイマー欠損と酸化膜中のトラップ

図 6.1 は、(a) Si(100)-2x1 清浄表面及びその表面を 700°C で 5×10^{-7} Pa の酸素雰囲気中に (b) 2.5L 及び (d) 10L 曝した表面の STM 像である。図 6.1 (c) 及び 6.1 (e) は、それぞれ図 6.1 (b) 及び 6.1 (d) の拡大図である。この酸素露出条件において酸化は起こらず、表面は酸素によってエッチングされる[7]。実際、負の試料電圧で観察した STM 像(図 6.1 (b) 及び 6.1 (d))において、酸化サイトに特徴的な白い突起[8, 9]は観察されていない。エッチング前の表面には約 3% 程度のダイマー欠損が存在するのに対して、2.5 L 及び 10 L の酸素に曝した表面は、各々 15% 及び 30% のダイマー欠損を有する。エッチング前の表面(図 6.1 (a))に存在する欠陥は、その殆どが A 型、B 型及び C 型欠陥[10] (欠陥構造については、図 3.1 を参照)であるのに対し、図 6.1 (c) に示すように 15% のダイマー欠損を持つ表面には、欠陥領域が隣り合ったクラスター欠陥が生成されている。さらに、図 6.1 (d) 及び 6.1 (e) に示したダイマー欠損率 30% の表面においては点欠陥は殆ど見られず、大部分がクラスター欠陥であることが分かる。

図 6.2 は、(a) 3%、(b) 15% 及び (c) 30% のダイマー欠損を持つ表面に形成した酸化膜(膜厚: 0.5nm) の STM 像である。酸素によるエッチングを施さない表面に形成した酸化膜(図 6.2 (a))では、わずかな輝点しか観察されていない(輝点密度: $4.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)。それに対して、図 6.2 (b) 及び 6.2 (c) から明らかなように、15% 及び 30% のダイマー欠損を持つ表面に形成した酸化膜には多くの輝点が観察される。それらの密度は、それぞれ $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 及び $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であった。第 5 章 5.3.2 節(図 5.9)において、CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy) 測定から得ら

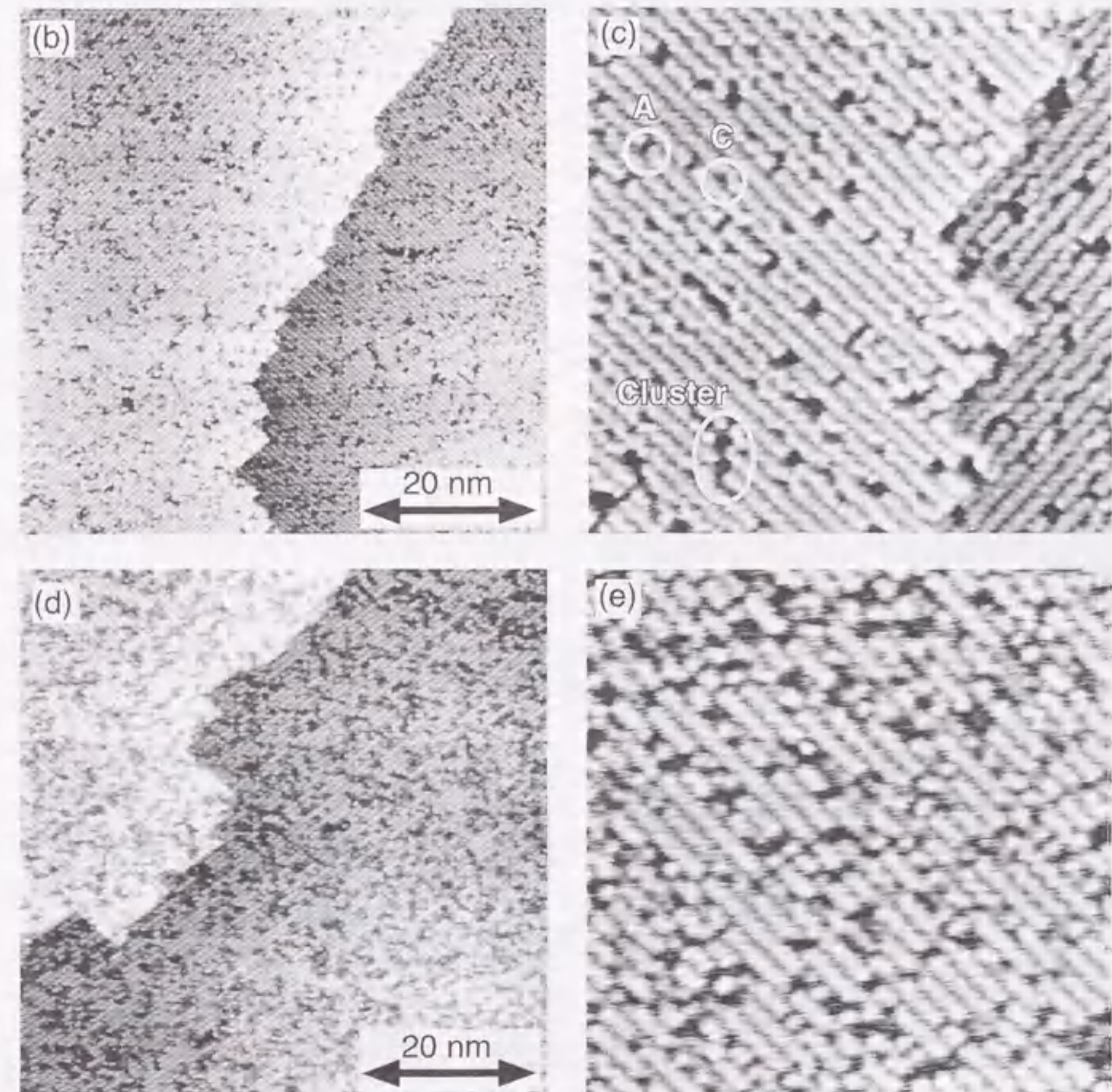
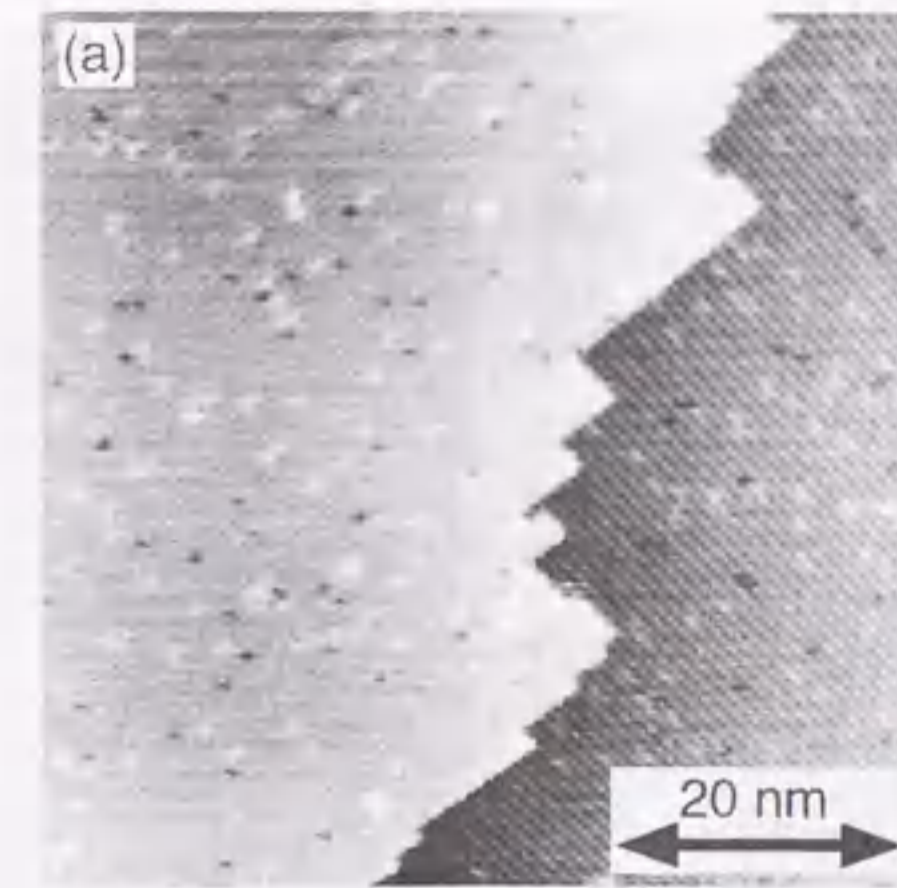


図6.1 酸化前表面のSTM像。(a) Si(100)-2x1 清浄表面。試料電圧は、+1.9V。(b) 2.5Lの酸素によって表面をエッチングした表面。ダイマー欠損率は、15%。(c) は (b) の拡大像である。(d) 10Lの酸素によって表面をエッチングした表面。ダイマー欠損率は、30%。(e) は (d) の拡大像である。(b) - (e) における試料電圧は、-1.8V。(c) 及び (e) の走査領域は、20x20 nm²。

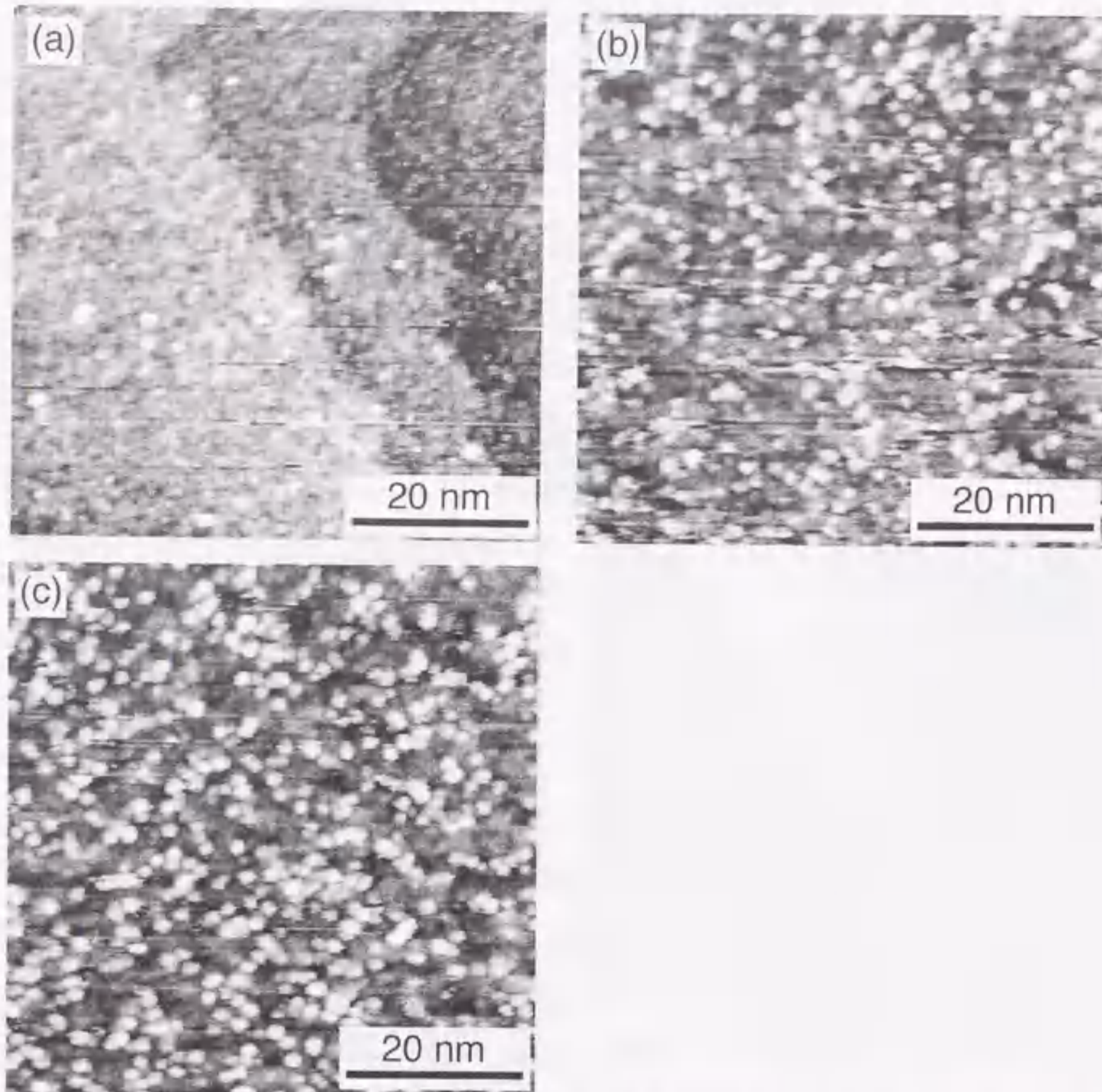


図6.2 ダイマー欠損率が、(a) 3%、(b) 15%、及び (c) 30%の試料に対して形成した酸化膜のSTM像。STM像に見られる輝点の密度は、(a) $4.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、(b) $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、及び (c) $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。観察は、試料電圧+4Vで行った。

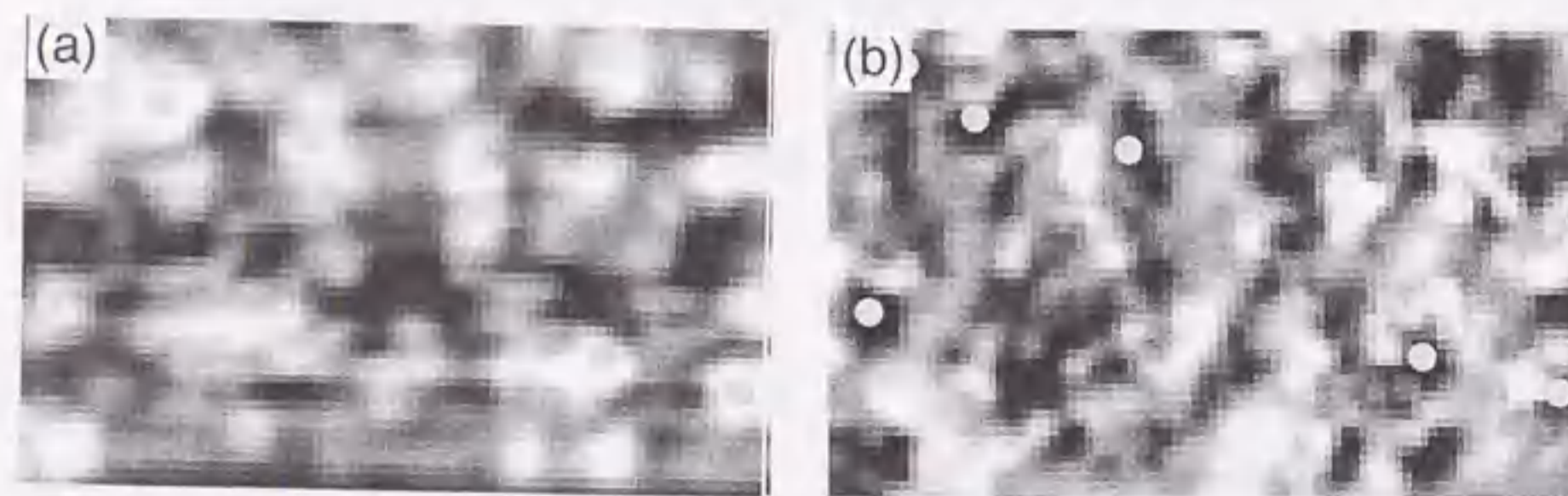


図6.3 ダイマー欠損率30%の酸化膜において観察された輝点に対するCITS像。(a) 及び (b) は、それぞれ+5.0VにおけるSTM像及び+5.8Vにおける電流像であり、同一の走査領域である。明示化のため、幾つかの輝点と電流像において対応する点に対して丸で示した。

れた STM 像における輝点領域が、電流像においては暗く反転し、そのことから、電子注入によって生成した輝点が酸化膜中の局所的な電子状態を反映していることを述べた。図 6.3 に、30%のダイマー欠損を持つ表面に形成した酸化膜において同様の CITS 測定を行った結果を示す。図 6.3 (a) における明るい領域 (輝点) は、図 6.3 (b) において暗く反転して観察されることがわかる。従って、ダイマー欠損率の多い試料に形成した酸化膜に見られる輝点も、電子注入によって形成された輝点と同様に、酸化膜中の局所的な電子状態を反映していることを示している。以上の結果は、図 6.2 (b) 及び (c) に見られる輝点が、酸化膜中の正電荷トラップであることを示唆している。すなわち、極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップは、酸化膜形成後に存在しているトラップと注入後に現れるトラップの2種類に区別することができ、それらは酸化前の表面欠陥と密接な相関を持つということがわかる。

15%及び 30%のダイマー欠損を持つ表面に形成した酸化膜に対して、STM 探針からの電子注入を行った後の STM 像を、それぞれ図 6.4 (a) 及び 6.4 (b) に示す。図中の白枠は電子注入を行った領域を示している。注入は試料電圧 (a) +8V 及び (b) +10V で行い、これは図 5.7 において生成輝点密度が飽和している条件に相当する。ダイマー欠損率 15%の酸化膜においては、注入領域周辺に多くの輝点が生じた。一方、ダイマー欠損率 30%の酸化膜では、新たな輝点の生成はあまり見られず、逆に幾つかの輝点の消滅が観察された。

図 6.5 (a) 及び (b) は、それぞれダイマー欠損率 30%の酸化膜に対して電子注入を行う前及び後の STM 像を詳細に比較し、輝点の生成と消滅について示したものである。図 6.5 (b) は、図 6.4 (b) の STM 像と同一である。図に示すように輝点は、注入後に残存するもの、注入によって消滅するもの、及び生成するものに分けることができる。また、消滅した輝点は注入領域の近傍に集中しているのに対し、生成した輝点は注入領域から離れた場所においても見られることがわかる。このことは、輝点の生成及び消滅機構を反映しているものと考えられるが、それについては次節において述べる。

図 6.6 は、ダイマー欠損率 3%、15%及び 30%の試料について酸化前のダイマー欠損密度と酸化後の輝点密度の関係についてまとめたものである。図中の点欠陥 (point defects) 及び欠陥クラスタ (defect clusters) は、それぞれ図 6.1 (c) において示した酸化前表面に単独で (孤立して) 存在する欠陥及び欠陥領域が隣り合ったものに対

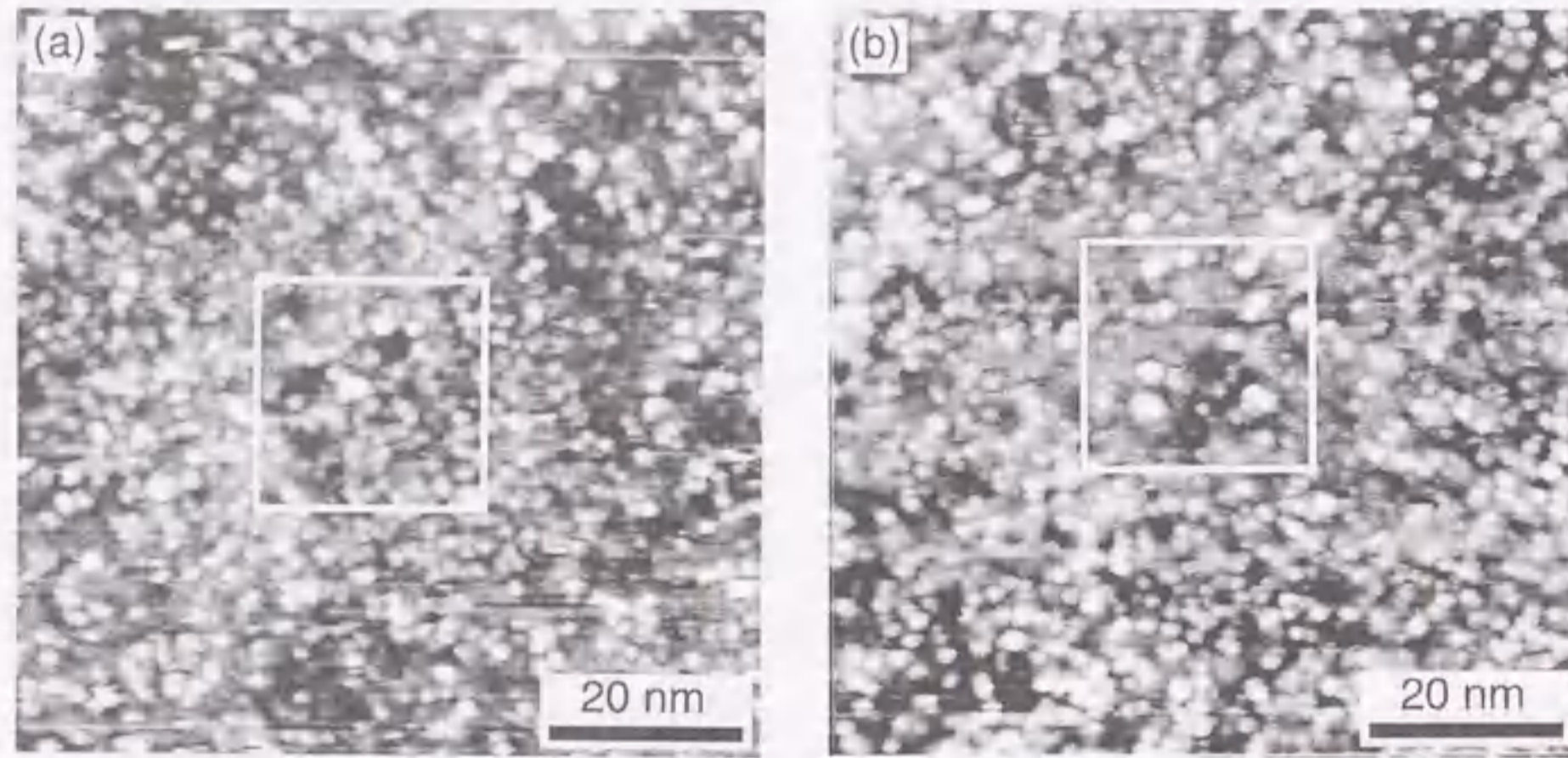
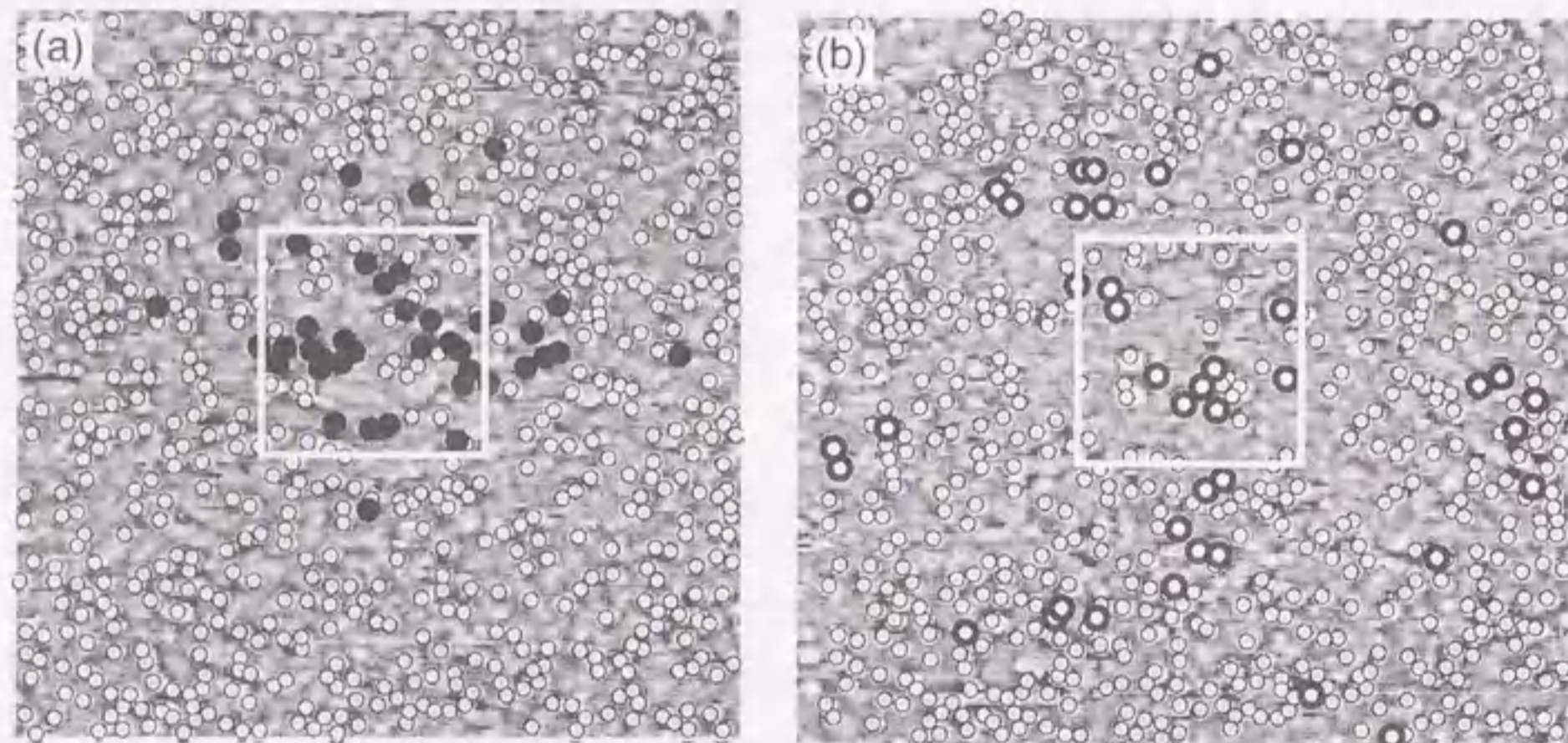


図6.4 ダイマー欠損率が (a) 15%及び (b) 30%の試料に対して電子注入を行った後のSTM像。白枠は電子を注入した領域である。電子注入は、試料電圧 (a) 8V及び (b) 10Vで行い、STM観察は、試料電圧 (a) 4.1V及び (b) 5.0Vで行った。



○ Remained ● Disappeared ○ Formed

図6.5 ダイマー欠損率30%の試料表面における (a) 電子注入前及び (b) 注入後の輝点の生成と消滅について。図6.5 (b) は、図6.4 (b) と同一のSTM像である。

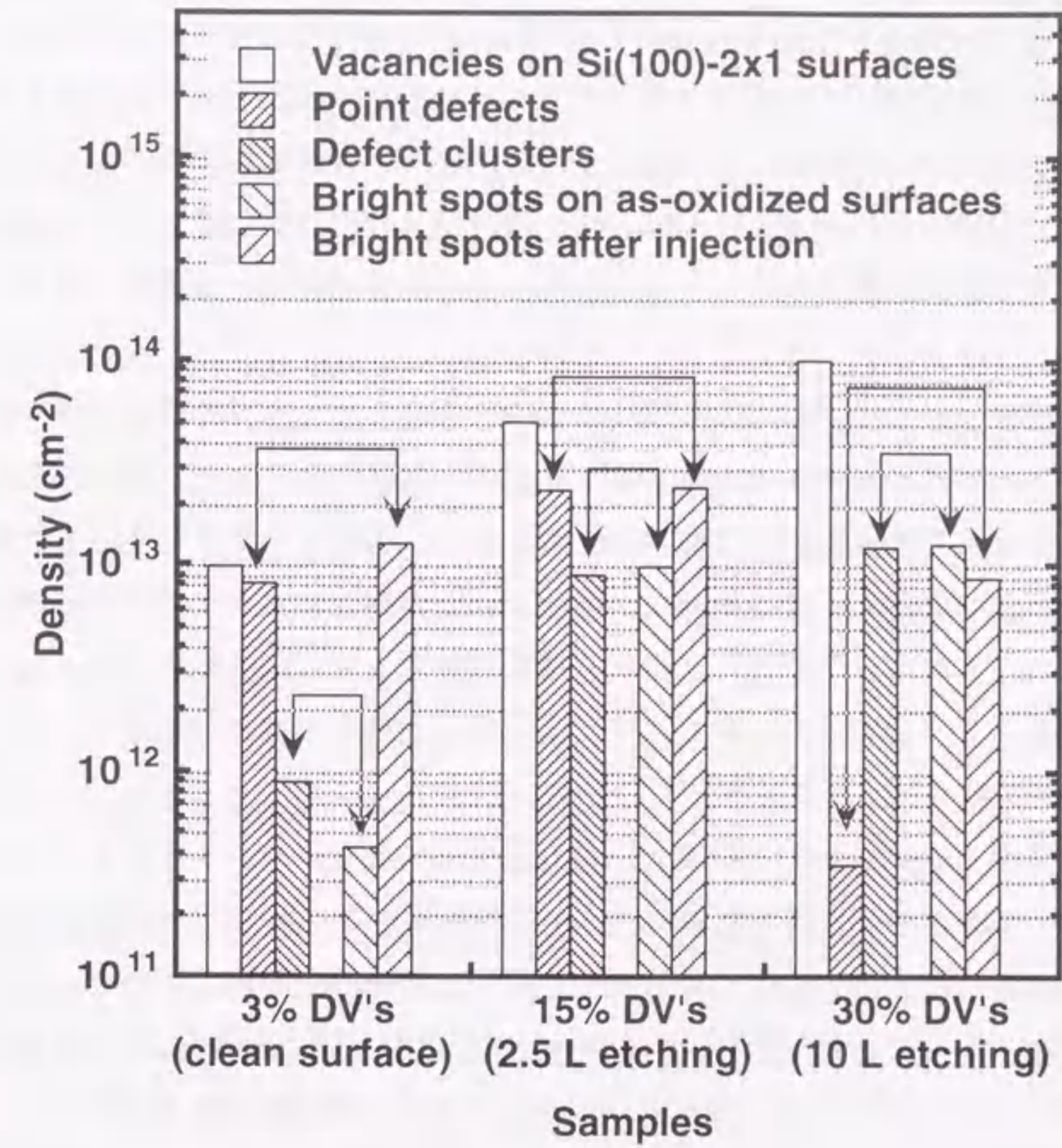


図6.6 酸化前表面に存在するダイマー欠損密度と電子注入前後の酸化膜において観察された輝点密度の関係。

応する。ただし、隣り合う Si ダイマーが欠損した B 型欠陥は、欠陥クラスターとして評価した。ダイマー欠損率 3% 及び 15% の試料において、一個の欠陥クラスターを構成する Si ダイマー数の平均は、それぞれ 2.0 個及び 5.3 個であった。このことは、ダイマー欠損率 3% の表面において、欠陥クラスターの殆どが B 型欠陥であるとともに、酸素によるエッチングにより、欠陥クラスターのサイズが増加することを示している。一方、上述したように、シリコン酸化膜表面に観察された輝点も、酸化膜中に予め存在するものと電子注入によって現れるものの 2 種類に区別することができる。

ダイマー欠損率 3% 及び 15% の試料に着目すると、双方とも点欠陥の密度は電子注入後に生成された輝点の密度とほぼ等しく、さらに、欠陥クラスターの密度が酸化直後に存在する輝点密度と同程度であることが分かる。これらの結果から、酸化膜中の正電荷トラップと考えられる輝点は、酸化前表面に存在するダイマー欠陥に起因していると考えられる。すなわち、酸化直後に存在する輝点は欠陥クラスターに起因した正電荷トラップであり、電子注入によって生成される輝点は孤立した点欠陥に起因した正電荷トラップである。

ダイマー欠損率 30% の試料においては、酸化前表面の欠陥クラスターは互いに繋がっているため密度の評価は困難であった。上記の結論から、ダイマー欠損率 30% の試料においても酸化直後に存在する輝点が欠陥クラスターに起因していると仮定すると、各欠陥クラスターを構成するダイマー欠損数は約 8 個であった。図 6.5 のダイマー欠損率 30% の試料における欠陥クラスター密度は、その仮定をもとにプロットした。電子注入による輝点の消滅については、現在そのメカニズムは明らかではない。しかしながら、注入によって新たに生成した輝点が少ないという実験結果は、酸化前表面において点欠陥が殆ど存在しないことに起因すると考えられる。従って、この結果は、注入によって現れる輝点が酸化前の点欠陥に起因するという上記の解釈と矛盾しない。本章 6.1 節において述べたように、正電荷トラップの起源として酸化膜中の酸素欠損や Si-H 結合が示唆されているが[1-6]、点欠陥及び欠陥クラスターが SiO₂ ネットワーク構造中において具体的にどの様な局所構造を与えるかという問題については、今後の検討が必要である。

Watanabe らは STM 探針からの電子注入を行った結果、輝点が生成することを観察し、それが酸化膜中の局所的なリーク伝導パスであると報告していることを前章

5.3.2 節において述べた。今回、酸化前の表面状態と形成されるシリコン酸化膜の局所電子状態との相関を検討した結果、彼らの実験と本実験においては、電子注入前の酸化膜品質が異なり、彼らは、本実験において観察されたホールトラップ形成後の劣化現象としての局所的なリーク伝導パスを観察しているものと思われる。その理由は、以下の通りである。彼らの実験において、酸化前表面は Si(111)-7x7 表面である。この表面構造は数原子層下にまで及ぶ非常に多くの積層欠陥を含むため[11]、形成される酸化膜の局所電子状態は、本実験において欠陥を多く有する表面に形成した酸化膜に近いものであることが推測できる。実際、報告されている注入前の表面ラフネスは自乗平均値 (rms) で 0.14nm であり、本実験における電子注入後の酸化膜表面ならびに 30% の欠陥を有する表面に形成した酸化膜の表面ラフネスと等しい。また、注入条件も試料に +10V を印加し局所的に 6nA のトンネル電流を流しているため、ストレス印加条件としても本実験と比較して大きなものになっている。

6.3.2 正電荷トラップの生成機構及び起源

図 6.4 (a) の STM 像に示したように、STM 探針を用いた電子注入は、注入領域内だけでなく、その周囲にも輝点を生成する。ダイマー欠損率 3% の酸化膜について、生成した輝点の密度分布からその生成機構を以下に考察する。図 6.7 (a) に、注入によって生成した輝点密度の注入領域端からの距離依存性を示す。STM 探針から酸化膜中へトンネルする電子の拡がり、STM 像の分解能程度であると考えられるが[12]、輝点の生成範囲はそれに比べて大きく、注入領域端から十数 nm の範囲にまで及んでいる。また、注入電圧が大きいほど生成範囲の拡がりも大きく、注入電圧 +6V では 77K よりも室温の方が注入領域外に多くの輝点が生成された。注入領域外に輝点が生成されること及びその密度分布が温度依存性を持つことから、輝点の生成要因として電流ストレスや電界が支配的であるとは考え難い。なぜならば、電流ストレスが原因であれば、探針からの電子の拡がり程度の範囲にのみ輝点が生成されると考えられる。また、電界による影響が主な要因であれば、顕著な温度依存性は現れないと考えられる。図 6.7 (b) は、各注入条件での注入領域内の輝点密度が等しくなるように規格化したグラフである。輝点の注入領域外における生成は、電圧に

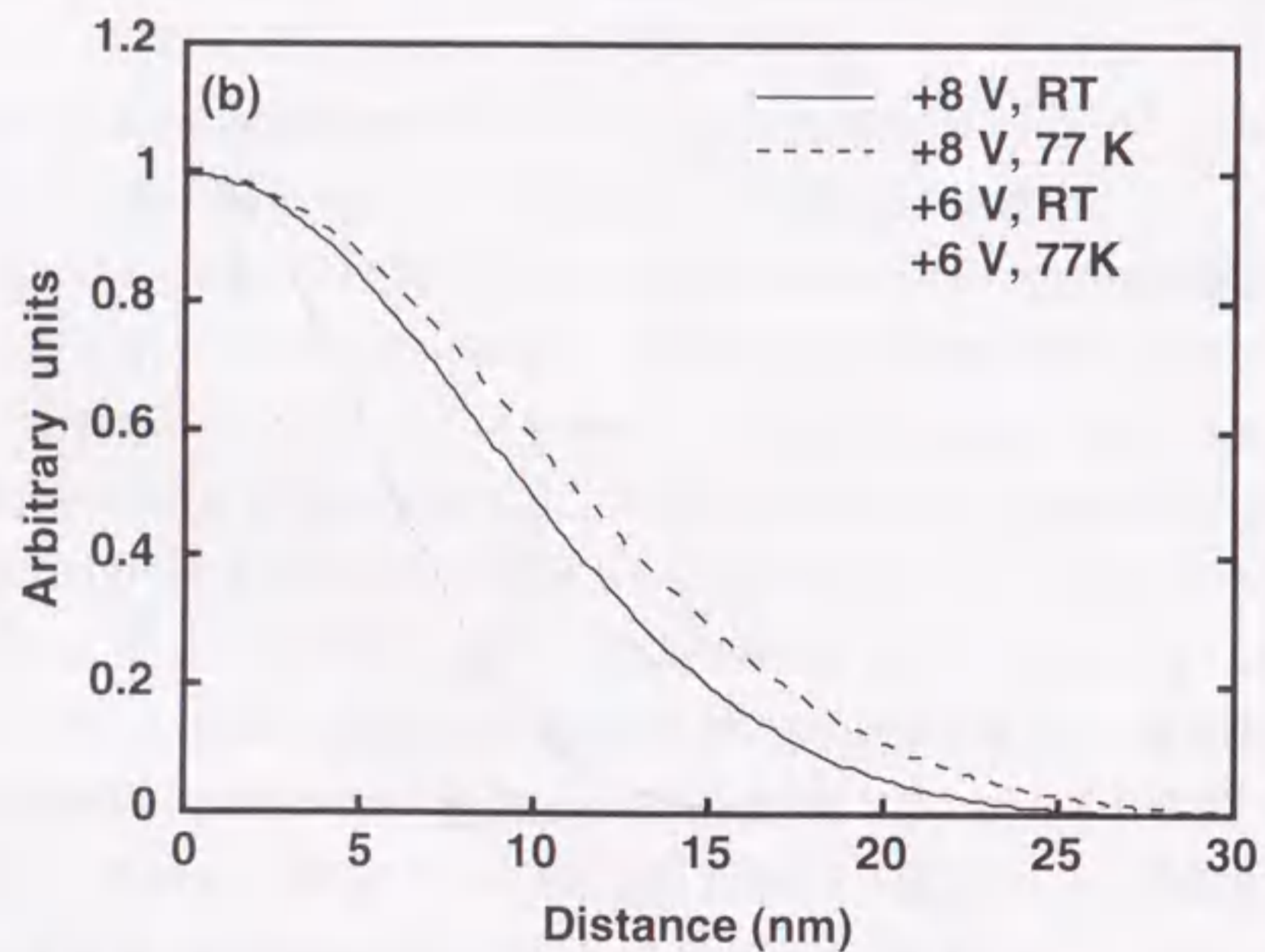
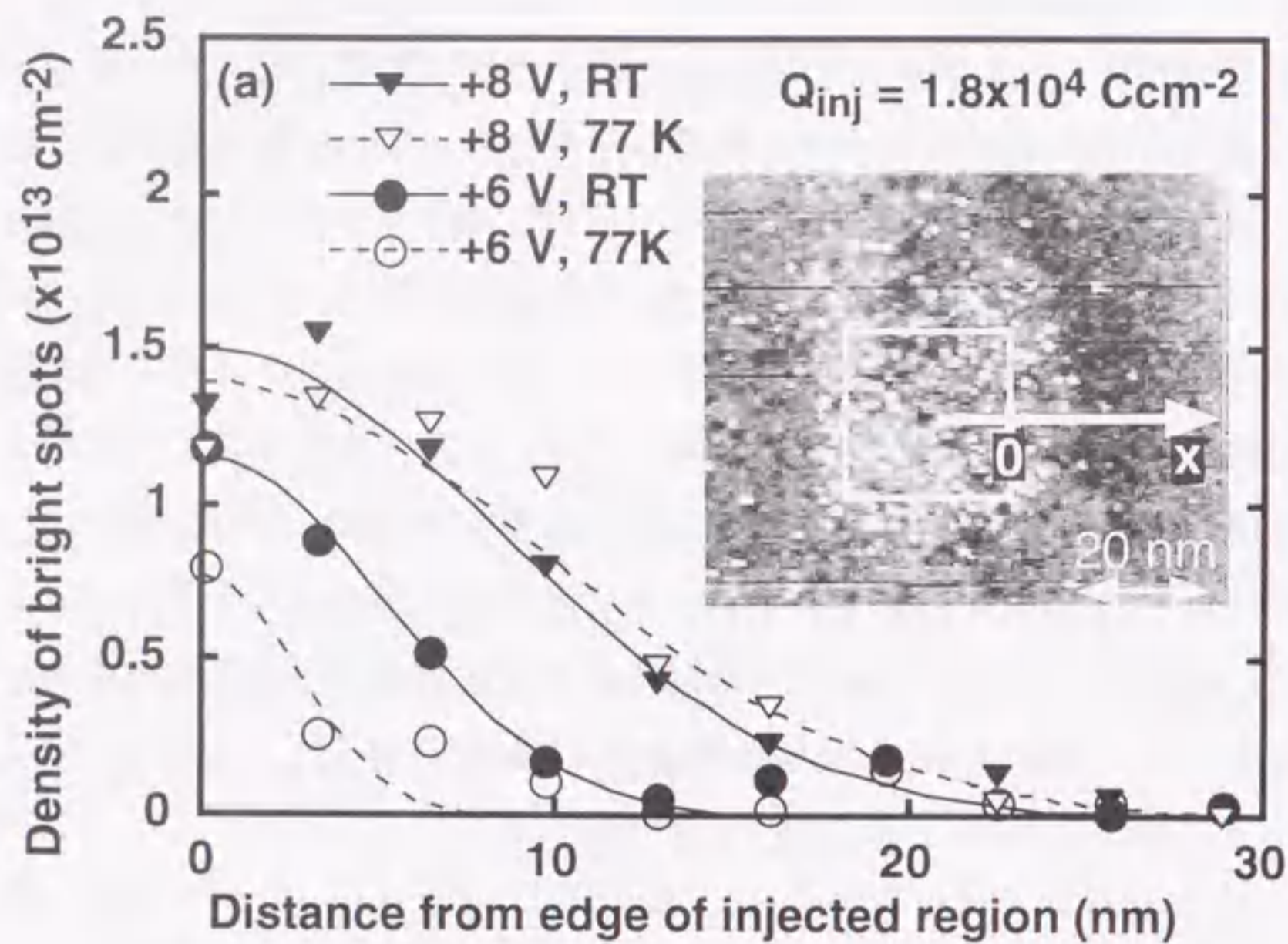


図6.7 (a) 電子注入によって生成した輝点密度の注入領域外における分布。試料のダイマー欠損率は、3%である。横軸は、図中に示したように、注入領域端からの距離である。(b) 図6.7 (a) におけるガウス分布を規格化して示した。

大きく依存することがわかる。これは、注入によって生成される正孔の拡散及びそのエネルギーが輝点の生成機構に関与していることを示唆している。

上記の結果を考慮して、以下に示すような正電荷トラップの生成機構モデルを提案する。図 6.8 は、試料電圧+6V におけるエネルギーバンド図である。本実験で作製したシリコン酸化膜は、酸化膜厚が 0.5nm と非常に薄く、その厚さは酸化膜中における電子の平均自由行程 (0.7~1.5 nm[13]) と比較しても小さい。そのため、注入した電子の一部は、散乱されることなく酸化膜中を弾道的に通過し、Si 基板まで達すると考えられる (図中 (1))。Si 基板に到達した電子は、フォノン散乱により電子・正孔対を生成する (2)。このとき生成された正孔が拡散して Si/SiO₂ 界面に潜在的に存在しているトラップ準位に捕獲されることにより、酸化膜中に正電荷トラップが形成される (3)。このモデルは、STM 像において注入領域外での輝点の生成が観察されること及び酸化前の表面ダイマー欠損密度と輝点の飽和密度が相関を持つことを良く説明することができる。

励起した正孔は、拡散して Si/SiO₂ 界面に存在する局所的に歪んだ構造を切断し、トラップ準位を形成し捕獲される。或いは、拡散した正孔があらかじめ存在していたトラップ準位に捕獲されることが推察されるが、詳細については検討が必要である。しかしながら、酸化膜中に存在するこれらの局所構造の形成が、酸化前に存在する欠陥等の表面状態に大きく依存することは、前節の結果から明らかである。図 5.7 で示したように、+6V の電子注入時において、77K と室温ではその飽和輝点密度に差異が見られた。このことから、励起した正孔が捕獲されるトラップ準位が、歪んだ Si-O 結合や酸素欠損等の数種類の局所構造に分けられることも推測される。

本実験結果から提案した上記の正電荷トラップの生成機構は、X 線やプラズマ照射による酸化膜の劣化機構と類似したものである[14, 15]。実際、シリコン酸化膜に対して X 線を照射した結果、照射時間に依存して Si2p や O1s の内殻電子の結合エネルギー位置がシフトし、そのシフト量が飽和することが報告されている[16, 17]。この内殻電子のエネルギーシフトは、酸化膜中の正電荷トラップが引き起こす Si/SiO₂ 界面におけるバンドベンディングによって、見かけ上、光電子の脱出エネルギー障壁が下がると考えることで理解されている。酸化膜中の電荷トラップは、X 線によって励起された高エネルギーの電子が電子・正孔対を生成した結果、正孔が酸化膜中のトラップに捕獲されたものと考えられている。X 線のエネルギーはホットエレ

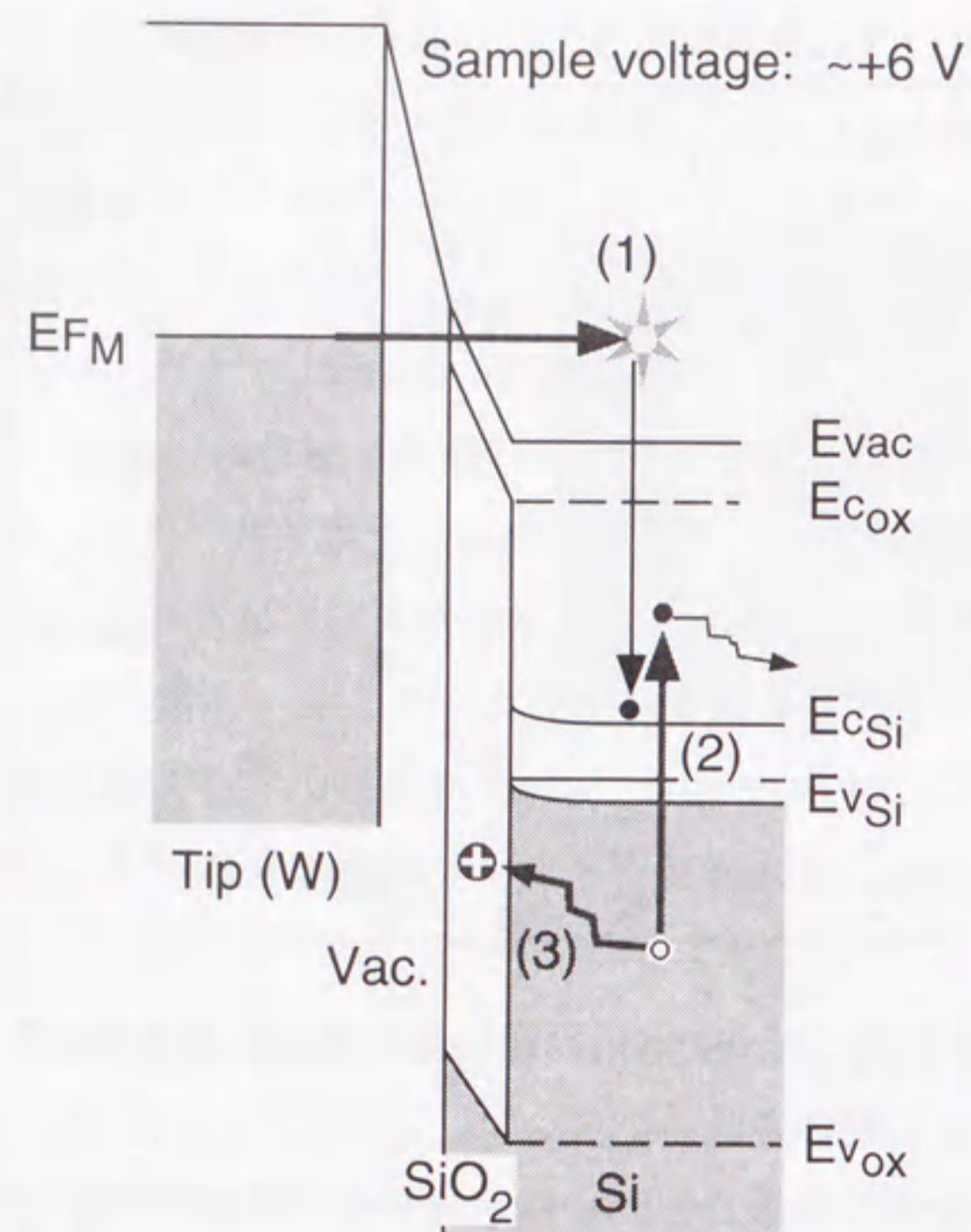


図6.8 シリコン酸化膜中の正電荷トラップの生成機構モデル。

クトロンのエネルギーに比べて非常に大きいため、生成した電子・正孔対のエネルギーは大きく異なるが、本実験の STM 探針からの電子注入によって観察された正電荷トラップの生成は、電流ストレスによるものではなく、図 6.8 に示した生成機構に因るものであると考えられる。

参考文献

- [1] C. W. Gwyn: J. Appl. Phys. **40** (1969) 4886.
- [2] M. H. Woods, R. Williams: J. Appl. Phys. **47** (1976) 1082.
- [3] F. J. Feigl, W. B. Fowler, K. L. Yip: Solid-State Commun. **14** (1974) 225.
- [4] M. V. Fischetti: J. Appl. Phys. **52** (1984) 575.
- [5] P. M. Lenehan, J. F. Conley, Jr., and B. D. Wallace: J. Appl. Phys., **81** (1997) 6822.
- [6] A. Yokozawa and Y. Miyamoto: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1122.
- [7] J. J. Lander and J. Morison: J. Appl. Phys., **33** (1962) 2089.
- [8] T. Uchiyama and T. Tsukada: Phys. Rev. B, **53** (1996) 7918.
- [9] H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima, Y. Yasuda: Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 1593.
- [10] R. J. Hamers and U. K. Köhler: J. Vac. Sci. Technol. A **7** (1989) 2854.
- [11] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi: Surf. Sci. **164** (1985) 367.
- [12] N. Garcia: IBM J. Res. Develop., **30** (1986) 533.
- [13] D. J. DiMaria and J. W. Stasiak: J. Appl. Phys. **65** (1989) 2342.
- [14] C. W. Gwyn: J. Appl. Phys. **40** (1969) 4886.
- [15] T. P. Ma: Appl. Phys. Lett. **27** (1975) 615.
- [16] S. Iwata and A. Ishizaka: J. Appl. Phys. **79** (1996) 6653.
- [17] Y. Hagimoto, T. Fujita, K. Ono, H. Fujioka, and M. Oshima: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2011.

Figure 7.1: Schematic diagram of the tunneling junction. The tip is positioned above the sample, and the tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

The tunneling current is measured as a function of the tip-sample distance. The current is exponentially dependent on the distance, as shown in the inset.

第7章

STMにおけるトンネル伝導機構の理論的考察

第7章 STMにおけるトンネル伝導機構の理論的考察

7.1 はじめに

第3章から第6章において、STM/STS を用いてシリコン酸化膜のモフォロジー及び局所的な電子状態についての検討をおこなってきた。その結果、STM 観察と STS 測定を組み合わせることにより、初期酸化過程のみならず、表面一様に形成されたシリコン酸化膜のエネルギーバンド構造、さらにはシリコン酸化膜の劣化に関する有益な知見が得られることが明らかになった。

厚いシリコン酸化膜のエネルギーバンド構造及びそのトンネル伝導機構に関する研究や酸化膜の信頼性評価の手段として、MOS キャパシタの I-V 測定及び C-V 測定が広く用いられている。特に、I-V 測定を用いた研究では、直接トンネル及び FN (Fowler-Nordheim) トンネル伝導理論を基に、シリコン酸化膜/シリコン構造のエネルギーバンド状態及び膜中の電子・正孔対に対する評価が行われてきた[1]。さらに、MOS キャパシタに対して定電流ストレスを印加したことによるリーク電流の増加 (SILC: Stress Induced Leakage Current) 及び Q_{BD} (Charge-to-Breakdown) 値の変化により、シリコン酸化膜の信頼性評価や経時絶縁破壊のメカニズム解明を目的とした研究がなされてきた[2]。

STM 法による極薄シリコン酸化膜の観察時は、タングステン/真空/酸化膜/シリコンという接合になっており、MOS キャパシタの I-V 測定に相当することを局所的に行う可能性を持っている。しかしながら、これらの局所的な観察や STS 測定による電子状態密度の正しい評価の為に、2重接合のトンネル現象について正確に把握する必要がある。そこで、本章では、この2重接合のトンネル確率を1次元のシュレディンガー方程式を厳密に解くことにより計算し、トンネル伝導機構の理解を試みた。また、STM/STS 法は探針と試料の距離(真空の厚さ)を変化させることができる。このことを利用し、MOS キャパシタの測定にはないシリコン酸化膜の評価方法の可能性を考察した。

7.2 2重接合におけるトンネル確率の厳密解

トンネル確率の計算に用いたエネルギーバンド図を、図7.1に示す。この図は、STM法による極薄シリコン酸化膜の観察時に相当し、左からタングステン/真空/酸化膜/シリコンという接合になっている。また、試料に正の電圧を印加したときの状態を示しており、タングステンのフェルミレベル近傍の電子がシリコン酸化膜の伝導帯へトンネルする。これは、非占有電子状態のSTM観察に対応している。本章では、試料に正の電圧を印加したときのみを考える。エネルギーの原点は金属の真空レベルにあり、x軸の原点はタングステンと真空の界面(探針の先端)である。図中及び以下で用いた主な記号の物理量を表7.1にまとめた。

試料に電圧 $V (>0)$ を印加したとき、その電圧は真空と酸化膜のみに印加され、シリコンのバンドは曲がらないと仮定した。真空及び酸化膜に印加される電圧を、各々 V_{vac} 及び V_{ox} と置くと、印加電圧 V は、

$$V = V_{vac} + V_{ox} - \phi_{ms} \quad (7.2.1)$$

と表すことができる。この時、真空及び酸化膜に架かる電界 F_{ox} 及び F_{vac} は、

$$F_{ox} = \frac{\epsilon_0 V}{\epsilon_{ox} d_{vac} + \epsilon_0 d_{ox}} \quad (7.2.2)$$

$$F_{vac} = \frac{\epsilon_0 V}{\epsilon_{ox} d_{vac} + \epsilon_0 d_{ox}} \quad (7.2.3)$$

である。タングステン、真空、酸化膜及びシリコンの領域を、それぞれ領域 I、II、III 及び IV とし、各領域でのシュレディンガー方程式を立て、トンネル確率を求める。トンネルする電子として、金属のフェルミレベルの電子のみを考える。

(1) 領域 I ($x \leq 0$)

シュレディンガー方程式は、

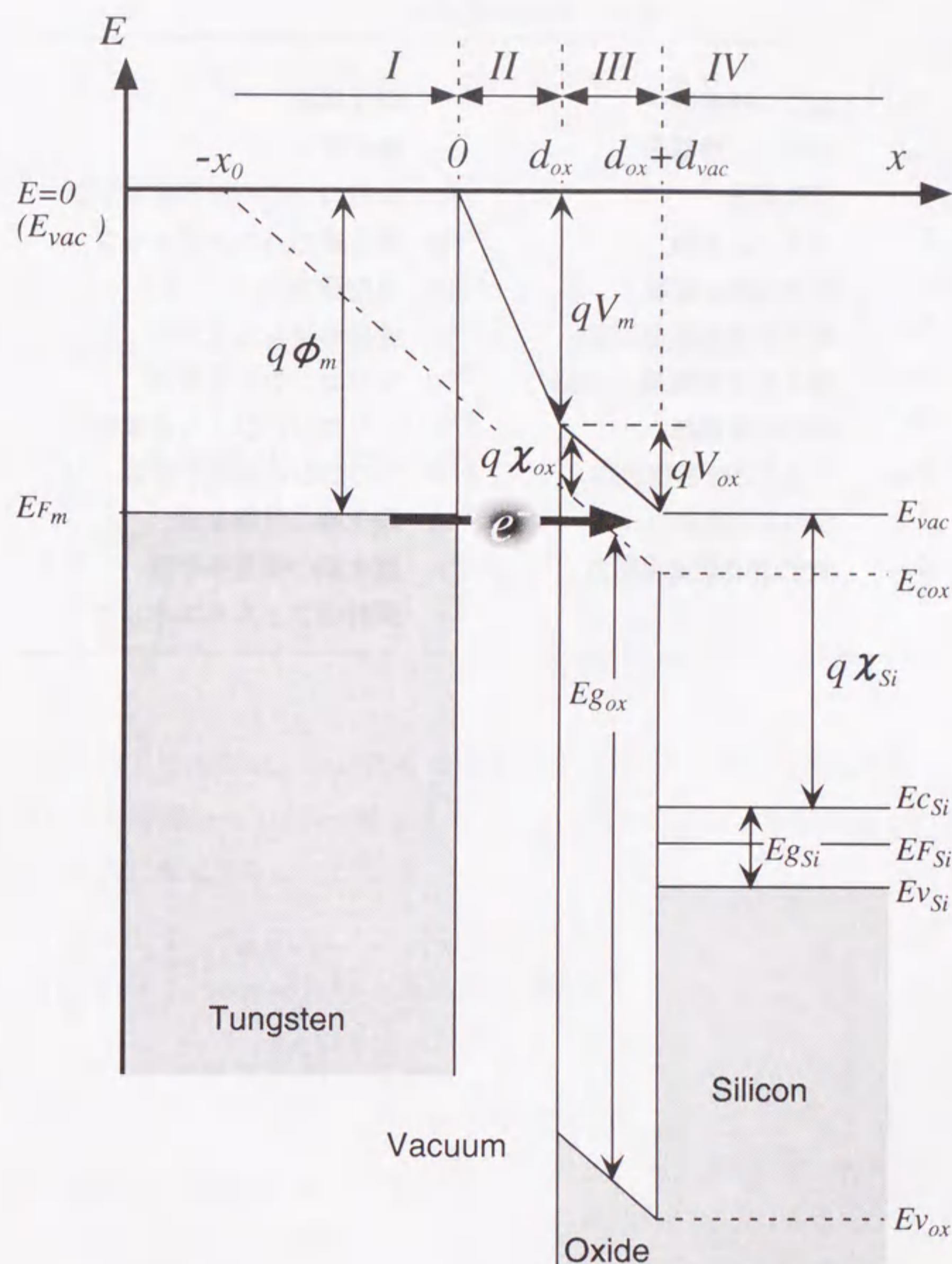


図7.1 トンネル確率の計算に用いたバンド図。

表7.1 主な定数の記号

ϵ_0	真空の誘電率	d_{ox}	酸化膜厚
ϵ_{ox}	酸化膜の誘電率	d_{vac}	真空厚さ
q	電気素量	E_{gSi}	シリコンのバンドギャップ
\hbar	プランク定数	E_{gox}	酸化膜のバンドギャップ
m	電子の静止質量	E_{vac}	真空準位
m_{Si}	電子の有効質量 (Si)	E_{Fm}	金属のフェルミ準位
m_{ox}	電子の有効質量 (Oxide)	E_{cSi}	シリコンの伝導帯端
ϕ_m	Wの仕事関数	E_{FSi}	シリコンのフェルミ準位
ϕ_{ms}	WとSiの仕事関数差	E_{VSi}	シリコンの価電子帯端
χ_{Si}	Siの電気親和力	E_{cox}	酸化膜の伝導帯端
χ_{ox}	酸化膜の電気親和力	E_{Vox}	酸化膜の価電子帯端
		ζ_m	探針のフェルミエネルギー

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_I(x) + U_I \psi_I(x) = E \psi_I(x) \quad (7.2.4)$$

と表される。ここで、 U_I はポテンシャルエネルギーであり、

$$U_I = -q(\phi_m + \zeta_m) \quad (7.2.5)$$

である。トンネルする電子として金属のフェルミレベルの電子を考えているので、 $E = -q\phi_m$ であることを考慮すると、式(7.2.4)を満たす波動関数は、

$$\psi_I(x) = A_I \exp(ik_I x) + B_I \exp(-ik_I x) \quad (7.2.6)$$

$$\begin{aligned} k_I &= \frac{\sqrt{2m[E - U_I]}}{\hbar} \\ &= \frac{\sqrt{2mq\zeta_m}}{\hbar} \end{aligned} \quad (7.2.7)$$

のように与えられる[3]。ここで k_I は領域 I でのトンネル電子の波数であり、 ζ_m は金属の伝導帯端からフェルミ準位までのエネルギーである。波動関数とその微分を以下のように表記する。

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_I(x) \\ \frac{d}{dx} \psi_I(x) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \exp(ik_I x) & \exp(-ik_I x) \\ ik_I \exp(ik_I x) & -ik_I \exp(-ik_I x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_I \\ B_I \end{pmatrix} \\ &\equiv M_I(x) \begin{pmatrix} A_I \\ B_I \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.2.8)$$

(2) 領域 II ($0 \leq x \leq d_{vac}$)

シュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{II}(x) + U_{II}(x) \psi_{II}(x) = E \psi_{II}(x) \quad (7.2.9)$$

である。ここで U_{II} は、ポテンシャルエネルギーであり、

$$U_{II}(x) = -qF_{vac} x \quad (7.2.10)$$

と与えられる。式(7.2.10)を式(7.2.9)に代入すると、

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2mqF_{vac}} \frac{d^2}{dx^2} + \left[x + \left(\frac{E}{qF_{vac}} \right) \right] \right\} \psi_{II}(x) = 0 \quad (7.2.11)$$

となる。トンネルする電子として、金属のフェルミレベルにある電子を考えているので、 $E = -q\phi_m$ である。

$$\xi_{II}(x) = (x + \gamma_{II}) / l_{II}^2 \quad (7.2.12)$$

により定義される ξ_{II} を使い、 x を ξ_{II} に変数変換する。ここで、

$$\gamma_{II} = [-\phi_m / F_{vac}] \quad (7.2.13)$$

$$l_{II} = (mqF_{vac} / \hbar^2)^{-1/3} \quad (7.2.14)$$

である。その結果、式(7.2.11)は、

$$\frac{d^2}{d\xi_{II}^2} \psi_{II}[\xi_{II}(x)] + \xi_{II}(x) \psi_{II}[\xi_{II}(x)] = 0 \quad (7.2.15)$$

と書き換えることができる。この方程式の解はエアリ (Airy) 関数 Ai 及び Bi を用いて解くことができ、波動関数は、

$$\psi_{II}[\xi_{II}(x)] = A_{II} Ai[-\xi_{II}(x)] + B_{II} Bi[-\xi_{II}(x)] \quad (7.2.16)$$

で与えられる[4]。領域 I と同様に、波動関数 ψ_{II} 及びその x による微分を、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_{II}[\xi_{II}(x)] \\ \frac{d}{dx} \psi_{II}[\xi_{II}(x)] \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} Ai[-\xi_{II}(x)] & Bi[-\xi_{II}(x)] \\ \frac{d}{dx} Ai[-\xi_{II}(x)] & \frac{d}{dx} Bi[-\xi_{II}(x)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{II} \\ B_{II} \end{pmatrix} \\ &\equiv M_{II}(x) \begin{pmatrix} A_{IV} \\ B_{IV} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.2.17)$$

のように行列表示する。

(3) 領域 III ($d_{vac} \leq x \leq d_{vac} + d_{ox}$)

シュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{III}(x) - U_{III}(x) \psi_{III}(x) = E \psi_{III}(x) \quad (7.2.18)$$

により与えられる。ここで、ポテンシャルエネルギー U_{III} は、

$$U_{III}(x) = q(-F_{vac} d_{vac} - \chi_{ox} + F_{ox} d_{vac}) - F_{ox} x \quad (7.2.19)$$

である。式(7.2.19)を式(7.2.18)に代入することにより、

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2mqF_{ox}} \frac{d^2}{dx^2} + \left[x + \left(\frac{E - q(-F_{vac} d_{vac} - \chi_{ox} + F_{ox} d_{vac})}{qF_{ox}} \right) \right] \right\} \psi_{III}(x) = 0 \quad (7.2.20)$$

となる。ここで、

$$x' = x + x_0 \quad (7.2.21)$$

$$x_0 = (1/F_{ox})(F_{vac} d_{vac} + \chi_{ox}) - d_{vac} \quad (7.2.22)$$

により定められる x' を用いて、 x を変換すると、

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2mqF_{ox}} \frac{d^2}{dx'^2} + \left[x' + \frac{E}{qF_{ox}} \right] \right\} \psi_{III}(x') = 0 \quad (7.2.23)$$

となり、式(7.2.11)と同じ形になる。領域 II の場合と同様に、

$$\xi_{III}(x') = (x' + \gamma_{III}) / l_{III} \quad (7.2.24)$$

によって、 ξ_{III} を定義する。ここで、

$$\gamma_{III} = [-\phi_m / F_{ox}] \quad (7.2.25)$$

$$l_{III} = (m_{ox} q F_{ox} / \hbar^2)^{-1/3} \quad (7.2.26)$$

と置いた。その結果、式(7.2.23)は、

$$\frac{d^2}{d\xi_{III}^2} \psi_{III}[\xi_{III}(x')] + \xi_{III}(x') \psi_{III}[\xi_{III}(x')] = 0 \quad (7.2.27)$$

と変換され、これを解くことにより、

$$\psi_{III}[\xi_{III}(x')] = A_{III} Ai[-\xi_{III}(x')] + B_{III} Bi[-\xi_{III}(x')] \quad (7.2.28)$$

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_{III}[\xi_{III}(x')] \\ \frac{d}{dx'} \psi_{III}[\xi_{III}(x')] \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} Ai[-\xi_{III}(x')] & Bi[-\xi_{III}(x')] \\ \frac{d}{dx'} Ai[-\xi_{III}(x')] & \frac{d}{dx'} Bi[-\xi_{III}(x')] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{III} \\ B_{III} \end{pmatrix} \\ &\equiv M_{III}(x') \begin{pmatrix} A_{III} \\ B_{III} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.2.29)$$

が導かれる。

(4) 領域 IV ($d_{vac} + d_{ox} \leq x$)

この領域については、領域 I と同様に解くと、

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \psi_{IV}(x) \\ \frac{d}{dx} \psi_{IV}(x) \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \exp(ik_{IV}x) & \exp(-ik_{IV}x) \\ ik_{IV} \exp(ik_{IV}x) & -ik_{IV} \exp(-ik_{IV}x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{IV} \\ B_{IV} \end{pmatrix} \\ &\equiv M_{IV}(x) \begin{pmatrix} A_{IV} \\ B_{IV} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (7.2.30)$$

が、導かれる。但し、

$$\begin{aligned} k_{IV} &= \frac{\sqrt{2m_{Si}[E + q(\chi_{Si} + V)]}}{\hbar} \\ &= \frac{\sqrt{2m_{Si}[-q\phi_m + q(\chi_{Si} + V)]}}{\hbar} \end{aligned} \quad (7.2.31)$$

である。

次に、各々の界面での波動関数の境界条件を考える。これは、以下のように表すことができる。

$$\psi_I(x=0) = \psi_{II}(x=0) \quad (7.2.32)$$

$$\psi_{II}(x=d_{vac}) = \psi_{III}(x'=x_0 + d_{vac}) \quad (7.2.33)$$

$$\psi_{III}(x'=x_0 + d_{vac} + d_{ox}) = \psi_{IV}(x=d_{vac} + d_{ox}) \quad (7.2.34)$$

$$(d\psi_I/dx)_{x=0} = (d\psi_{II}/dx)_{x=0} \quad (7.2.35)$$

$$(d\psi_{II}/dx)_{x=d_{vac}} = (d\psi_{III}/dx')_{x'=x_0 + d_{vac}} \quad (7.2.36)$$

$$(d\psi_{III}/dx')_{x'=x_0 + d_{vac} + d_{ox}} = (d\psi_{IV}/dx)_{x=d_{vac} + d_{ox}} \quad (7.2.37)$$

式(7.2.32-37)を行列形式で、

$$M_I(0) \begin{pmatrix} A_I \\ B_I \end{pmatrix} = M_{II}(0) \begin{pmatrix} A_{II} \\ B_{II} \end{pmatrix} \quad (7.2.38)$$

$$M_{II}(d_{vac}) \begin{pmatrix} A_{II} \\ B_{II} \end{pmatrix} = M_{III}(x_0 + d_{vac}) \begin{pmatrix} A_{III} \\ B_{III} \end{pmatrix} \quad (7.2.39)$$

$$M_{III}(x_0 + d_{vac} + d_{ox}) \begin{pmatrix} A_{III} \\ B_{III} \end{pmatrix} = M_{IV}(d_{vac} + d_{ox}) \begin{pmatrix} A_{IV} \\ B_{IV} \end{pmatrix} \quad (7.2.40)$$

と表示することにする。上式より波動関数 ψ_I と ψ_{IV} の振幅の関係が求められる。すなわち、式(7.2.38)~(7.2.40)を連立させることにより、

$$\begin{pmatrix} A_I \\ B_I \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_{IV} \\ B_{IV} \end{pmatrix} \quad (7.2.41)$$

$$M \equiv M_I(0)M_{II}(0)M_{II}^{-1}(d_{vac})M_{III}(x_0 + d_{vac})M_{III}^{-1}(x_0 + d_{vac} + d_{ox})M_{IV}(d_{vac} + d_{ox}) \quad (7.2.42)$$

となる。ここで、STM 探針からシリコンへ透過した波の反射を無視すると $B_{IV}=0$ とすることができ、波動関数 ψ_I と ψ_{IV} の振幅の関係は、行列 M の(1,1)要素を用いて、

$$A_I = M(1,1)A_{IV} \quad (7.2.43)$$

となる。トンネル確率は、金属から入射した波が、シリコンへ透過する確率であるから、

$$T = \frac{k_{IV}|A_{IV}|^2}{k_I|A_I|^2} = \frac{k_{IV}}{k_I|M(1,1)|^2} \quad (7.2.44)$$

となる。式(7.2.44)により、タングステン/真空/酸化膜/シリコンの接合でのシュレディンガー方程式によるトンネル確率の厳密解が求められた。また、次節以降では、WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) 近似によるトンネル確率との比較により考察していく。WKB 近似によるトンネル確率も図 7.1 で示したバンド図を基に計算した。

WKB 近似の詳細については説明を割愛する[5]。

但し、以上の議論で、電圧は全て真空と酸化膜に印加されるとしたが、実際には、シリコンにも印加される。本実験で用いたシリコン中の不純物濃度は、抵抗率から概算すると約 10^{13}cm^{-3} であり、最大空乏幅は約 $6\mu\text{m}$ である。そのときの表面ポテンシャルは約 0.4V になり[6]、FN トンネル領域においては、その表面ポテンシャル分に相当する電圧が、シリコンに印加されていると考えられる。また、以上の計算において極薄な酸化膜の物性（誘電率、障壁高さ、有効質量等）が厚い酸化膜のそれらと同じであるとした。

7.3 計算結果

まず最初に真空領域がない場合（1重接合：MOS キャパシタに相当）で、酸化膜厚（ d_{ox} ）が 0.5~3.0nm のときを考える。図 7.2 に厳密解（点と線）及び WKB（細線）によるトンネル確率を示す。WKB 近似によるトンネル確率では、どの膜厚においても+3.7V 付近に変曲点がみられる。これは、その電圧においてトンネル機構が直接トンネル伝導から FN トンネル伝導に移ることに相当する。FN トンネル伝導領域では、厳密解で FN 振動が見られている。この振幅をより明瞭にするために、WKB によるトンネル確率で規格化したものが、図 7.3 である。振幅は電圧の増加に伴い単調に減少している。振動の周期は、電子が酸化膜の伝導帯に入ってから酸化膜とシリコンの界面に達するまでの距離に依存し、膜厚が大きい程短くなっている。これは、MOS キャパシタの I-V 測定において観測されており、 SiO_2/Si 界面での電子波の干渉によるものである。

次に、膜厚が 2.0nm の酸化膜について、異なる真空の厚さ（ d_{vac} ）に対する 2重接合のトンネル確率の試料電圧依存性を図 7.4 に示す。また、WKB 近似によるトンネル確率で規格化したものが、図 7.5 である。FN 振動に注目すると、振幅は単調には減少せず、強弱が現れているのがわかる。これは、トンネル確率が、真空レベルでの FN 振動と酸化膜の伝導帯での FN 振動の重ね合わせによって決定されることを意味する。

同様の計算を膜厚が 0.5nm の酸化膜について行ったものが、図 7.6 及び図 7.7 であ

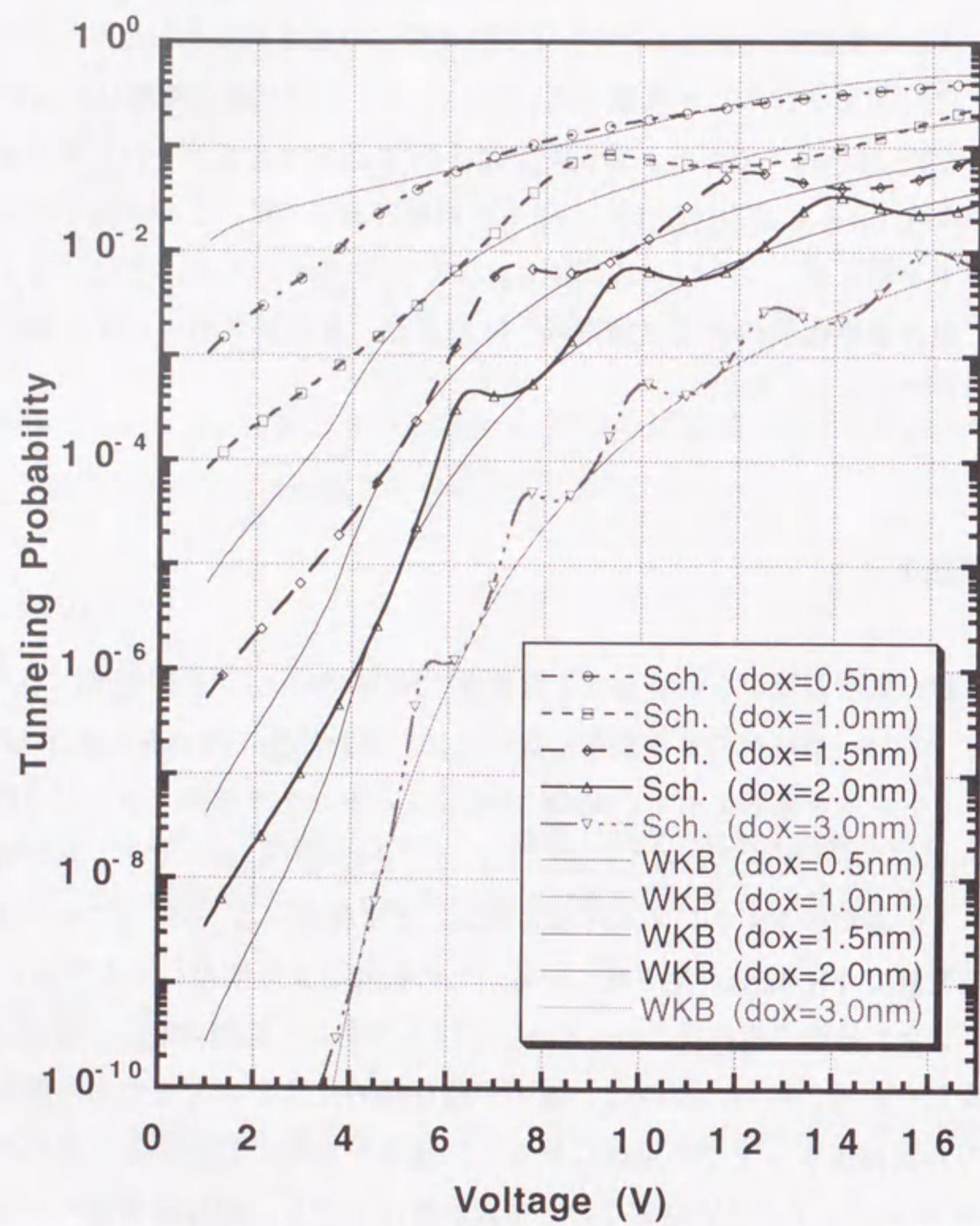


図7.2 真空の障壁がなく酸化膜厚が0.5~3.0nmのときのトンネル確率。Sch.及びWKBは、各々シュレディンガー方程式の厳密解及びWKB近似による計算結果を示す。

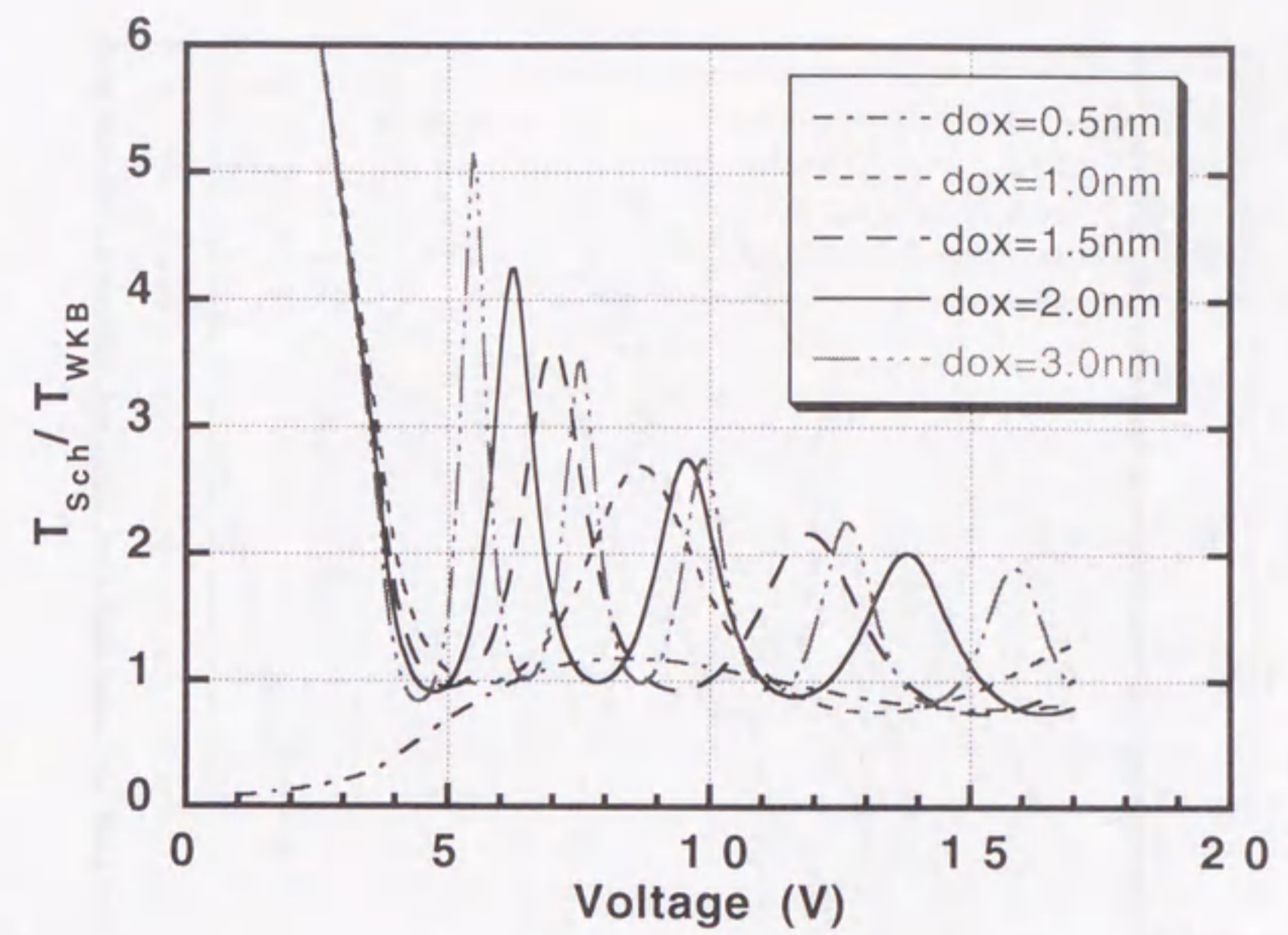


図7.3 図7.2におけるシュレディンガー方程式の厳密解とWKB近似による計算結果の比。

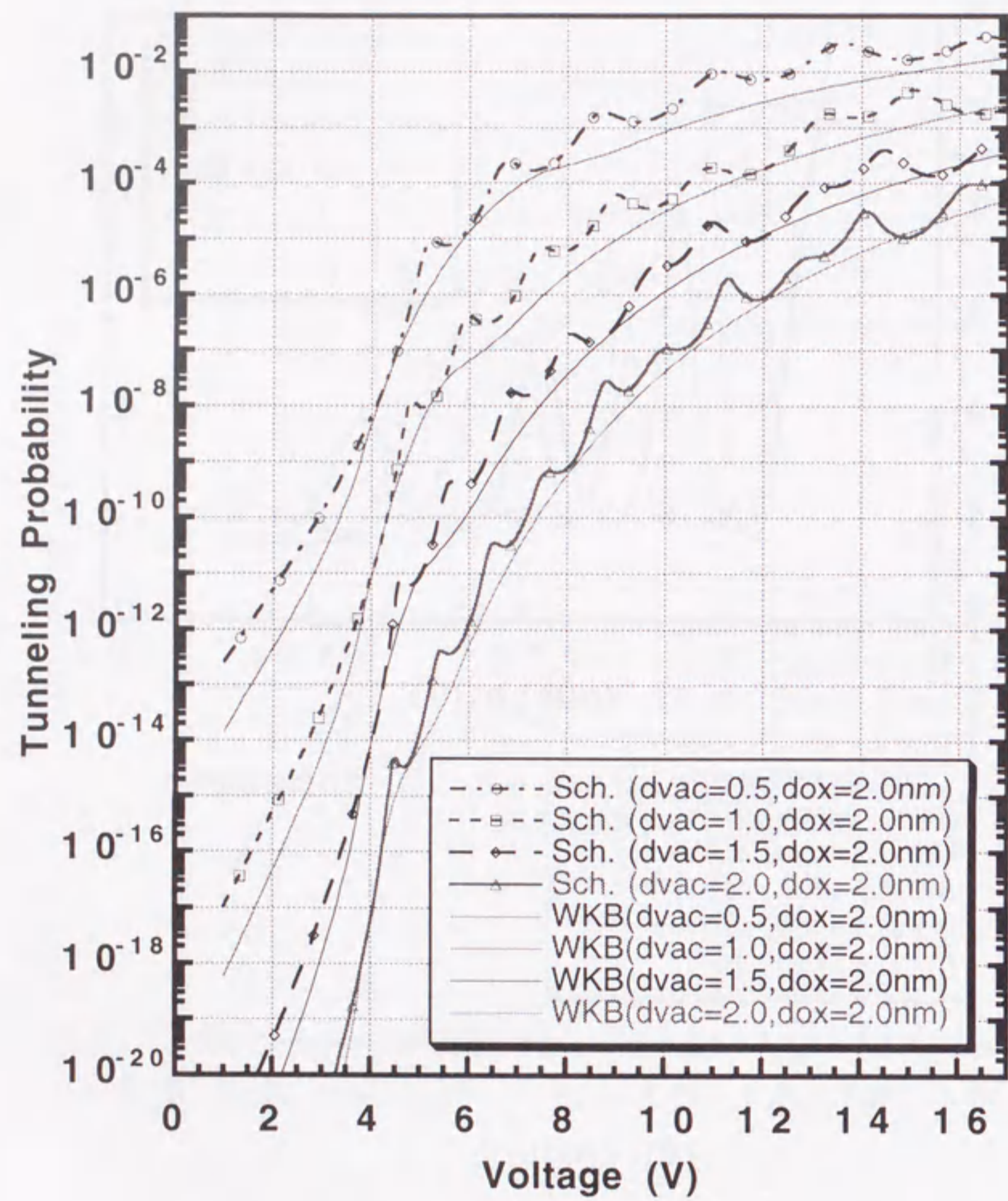


図7.4 真空の障壁厚さが、0.5~2.0nm、酸化膜厚が2.0nmのときのトンネル確率の試料電圧依存性。dovac及びdoxは、各々真空及び酸化膜の厚さ。

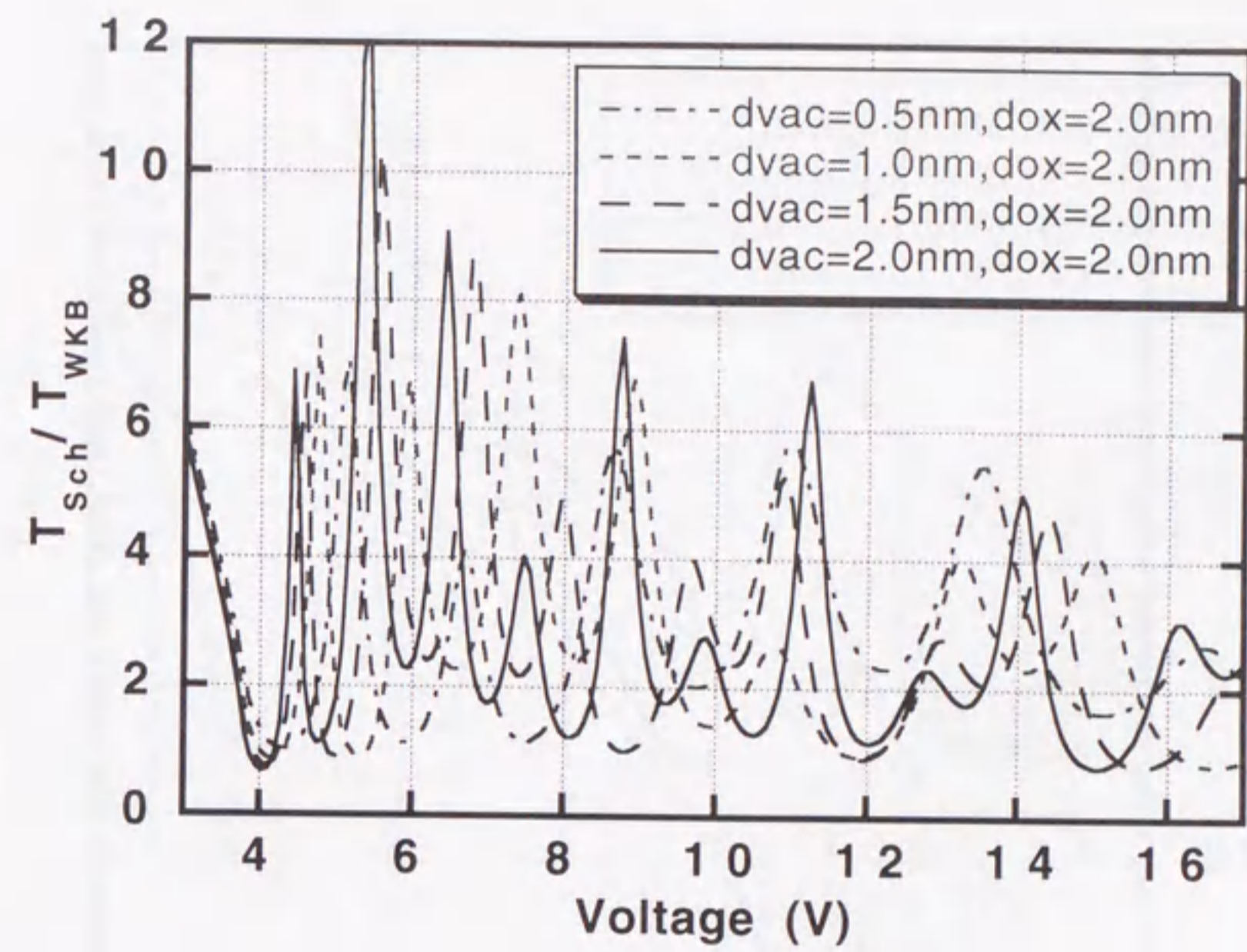


図7.5 図7.4におけるシュレディンガー方程式の厳密解とWKB近似による計算結果の比。

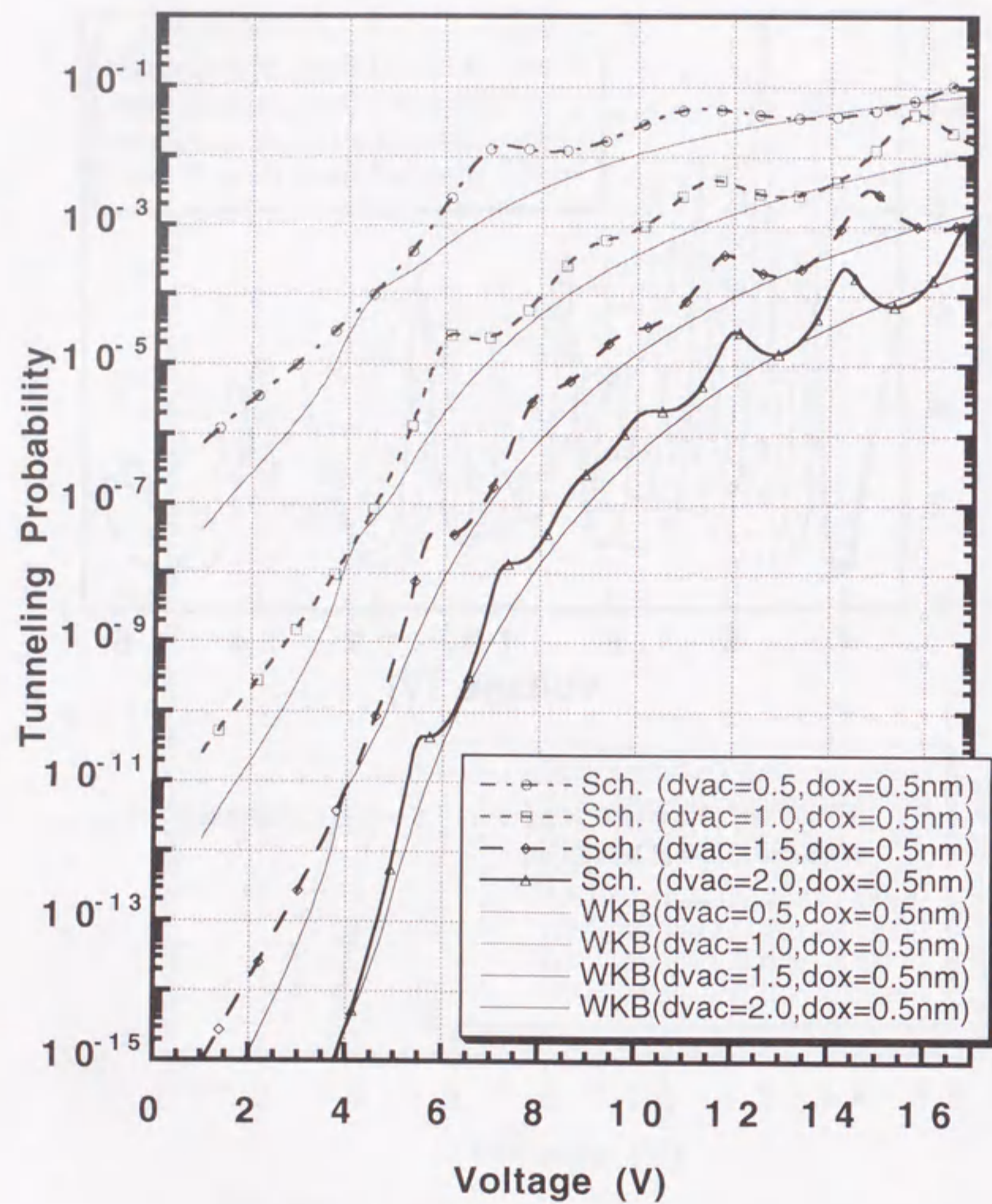


図7.6 真空の障壁厚さが、0.5~2.0nm、酸化膜厚が0.5nmのときのトンネル確率の試料電圧依存性。d_{vac}及びd_{ox}は、各々真空及び酸化膜の厚さ。

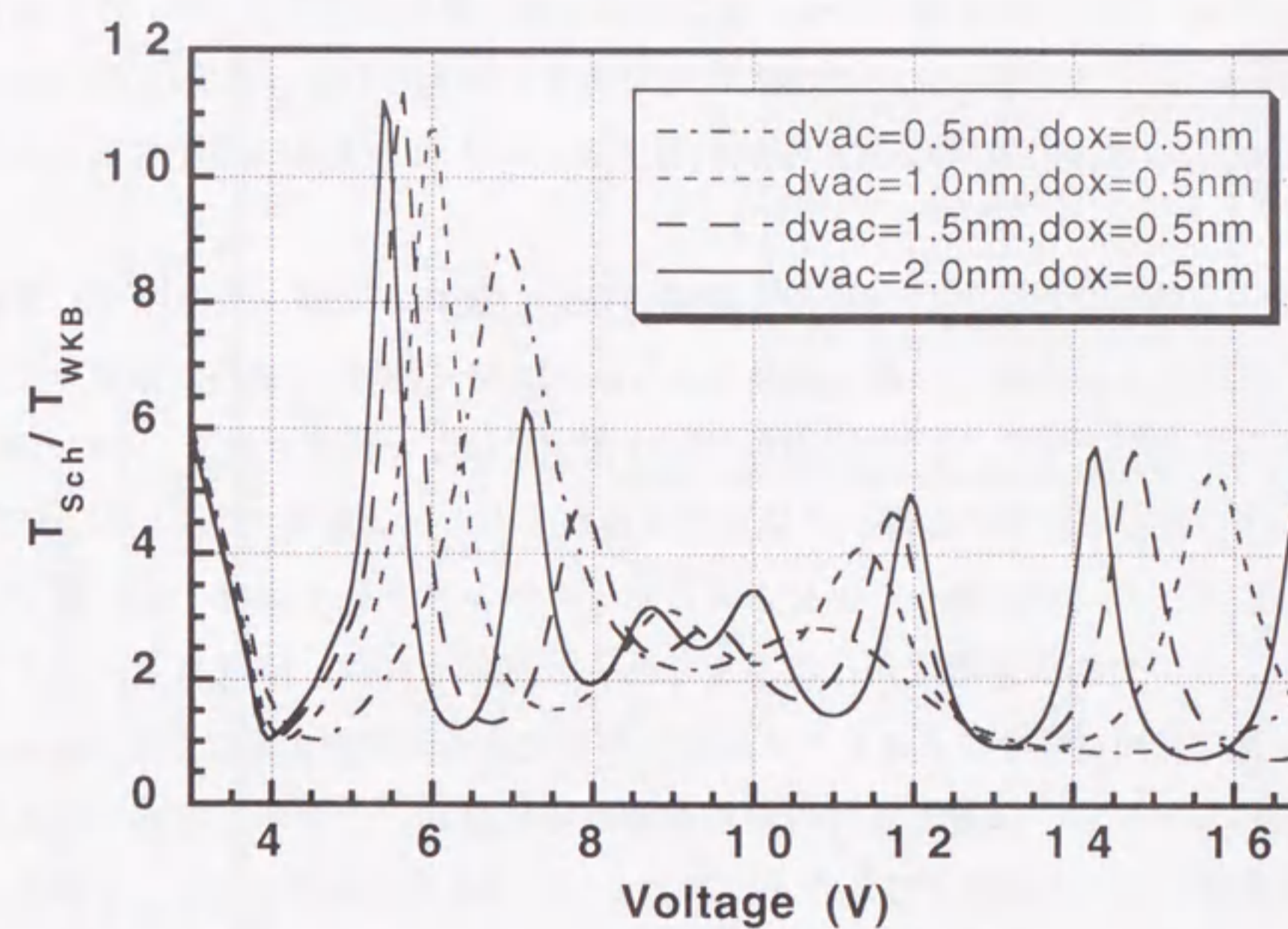


図7.7 図7.6におけるシュレディンガー方程式の厳密解とWKB近似による計算結果の比。

る。膜厚 2.0nm のときと同様に振幅に強弱が見られるが、酸化膜での振動の周期が長いために+9.4V 付近に節が見られる。第5章及び第6章において行った STS 測定は、膜厚 0.5nm 及び真空厚さ 0.5~1.0nm 程度であると考えられる。測定は 0V~+6V まで行ったが、FN 振動が顕著に現れる試料電圧は、+6V より大きい電圧であることがわかる。

次に定電圧を印加したときのトンネル確率の探針と試料の間隔（真空厚さ）依存性について考察する。本章 7.1 節で述べたように、STM は探針と試料の距離を変えて測定を行うことができる。これは MOS の I-V 測定にはない特長である。そのため、トンネル確率の探針と試料の距離への依存性を検討することは重要である。特に STM の測定では、電圧を一定に保つことにより、電子のトンネル先をほぼ一定に保つことができる。そのため状態密度がほぼ不変であると近似すれば、障壁高さ、ポテンシャル形状及び有効質量等によるトンネル確率の変化のみを観測することができる。実際の測定においては、探針と試料の距離が離れるに従い、トンネル電流が急速に減少し、電流値の検出が困難となるため、工夫もしくは改良を必要とする。しかし、今回は2重トンネル現象を理解する目的で比較的大きな探針と試料の間隔まで計算し、考察を行った。

図 7.8 は、膜厚 2.0nm の酸化膜に対して、真空の厚さを増加させた時のトンネル確率の変化である。また、WKB 近似によるトンネル確率で規格化したものが、図 7.9 である。試料電圧が+3V の時は、振動は見られない。これは直接トンネル領域であることに起因する。電圧が高いときほど顕著に振動が見られ、その周期が小さくなっている。

膜厚 0.5nm の酸化膜について同様の計算をしたものが、図 7.10 及び図 7.11 である。膜厚 2.0nm の酸化膜と同様に、直接トンネル領域では振動は見られないが、異なる周期で振動が現れている。

7.4 実験結果との比較

極薄シリコン酸化膜のバンド構造に関する知見を得るためには、計算結果と実験結果を比較し、二重接合におけるポテンシャルの高さや形状を考察する必要がある。

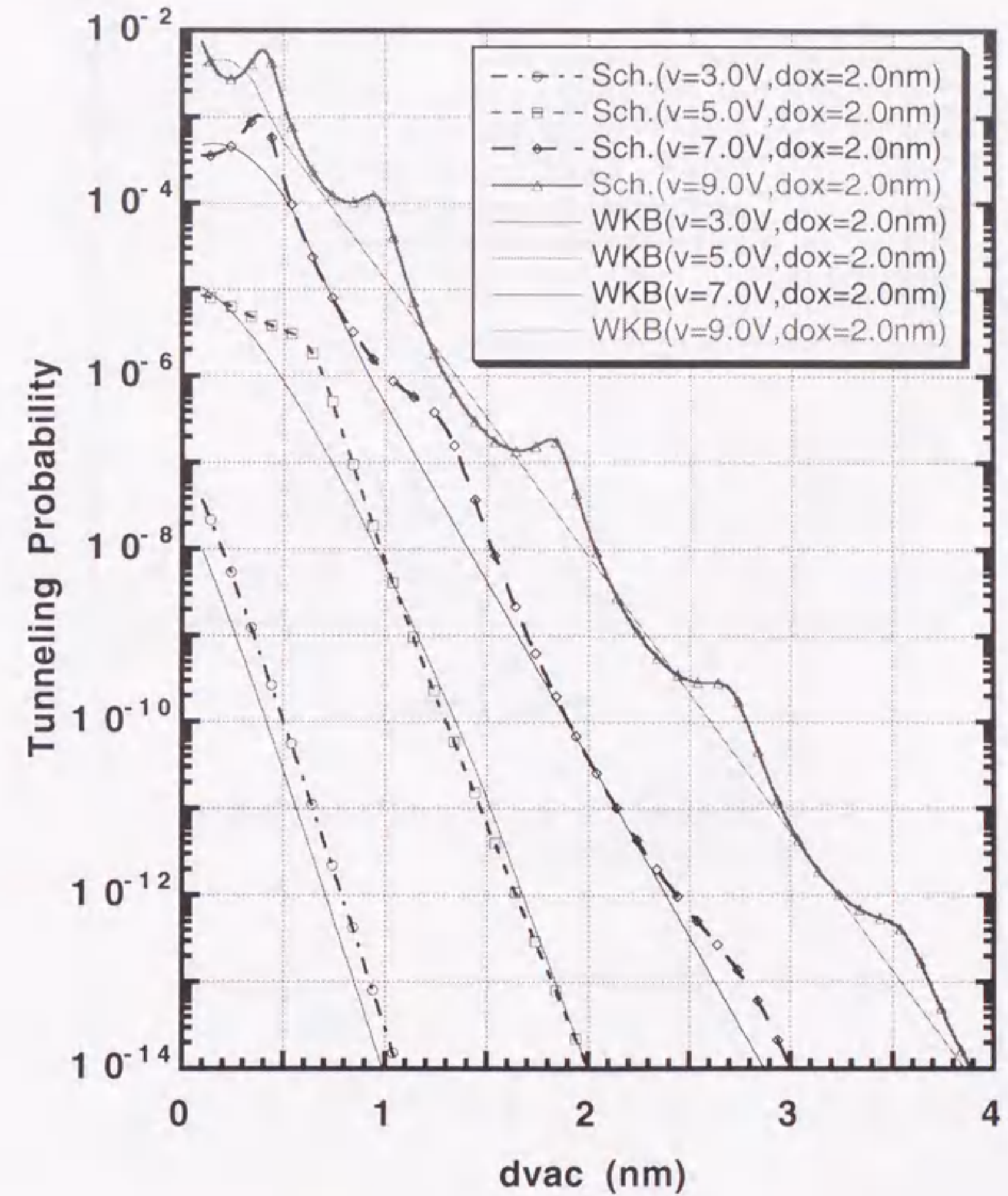


図7.8 酸化膜厚が2.0nmのときのトンネル確率の真空厚さ依存性。試料電圧が+3~+9Vのときについて示した。

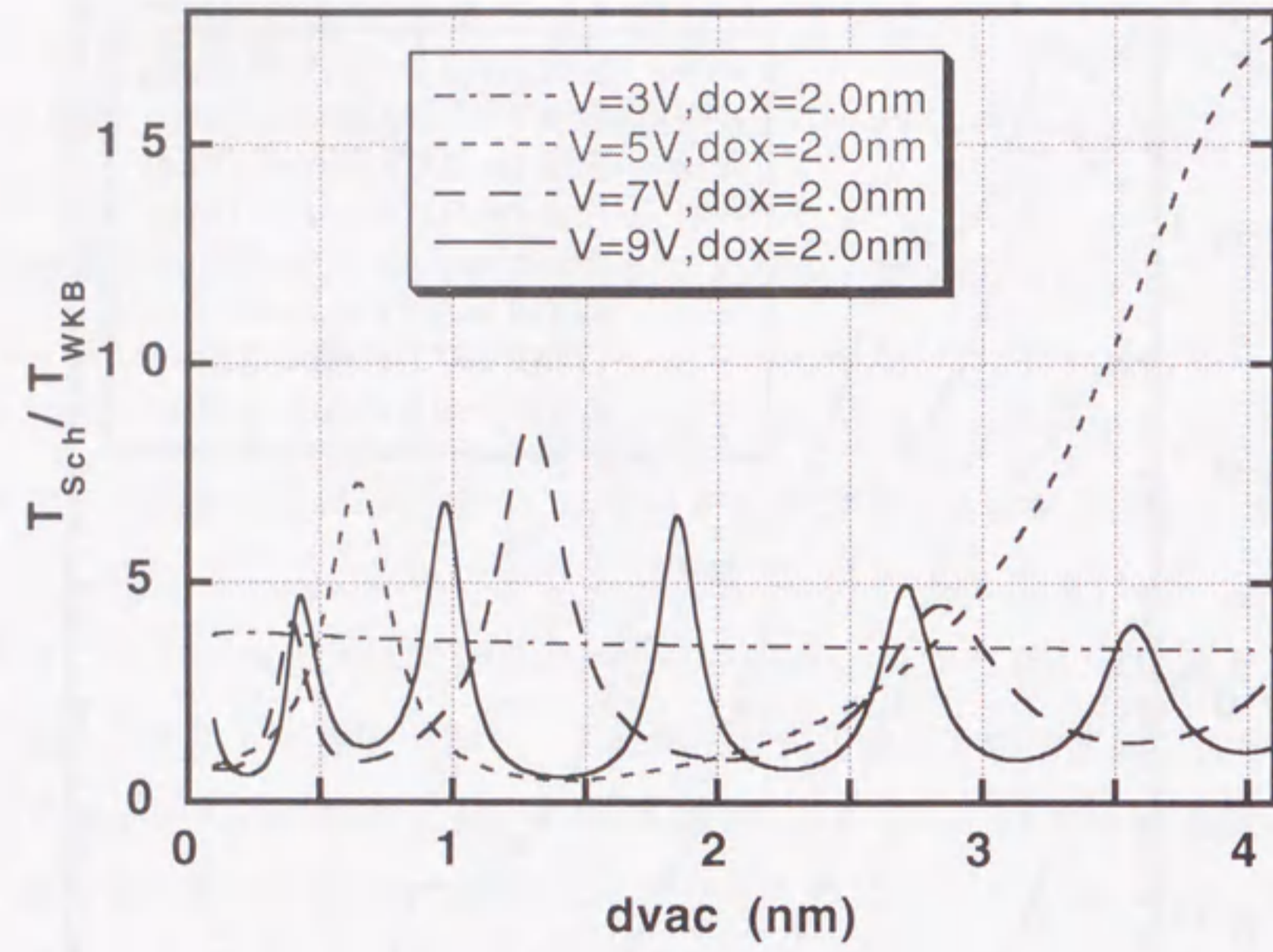


図7.9 図7.8におけるシュレディンガー方程式の厳密解とWKB近似による計算結果の比。

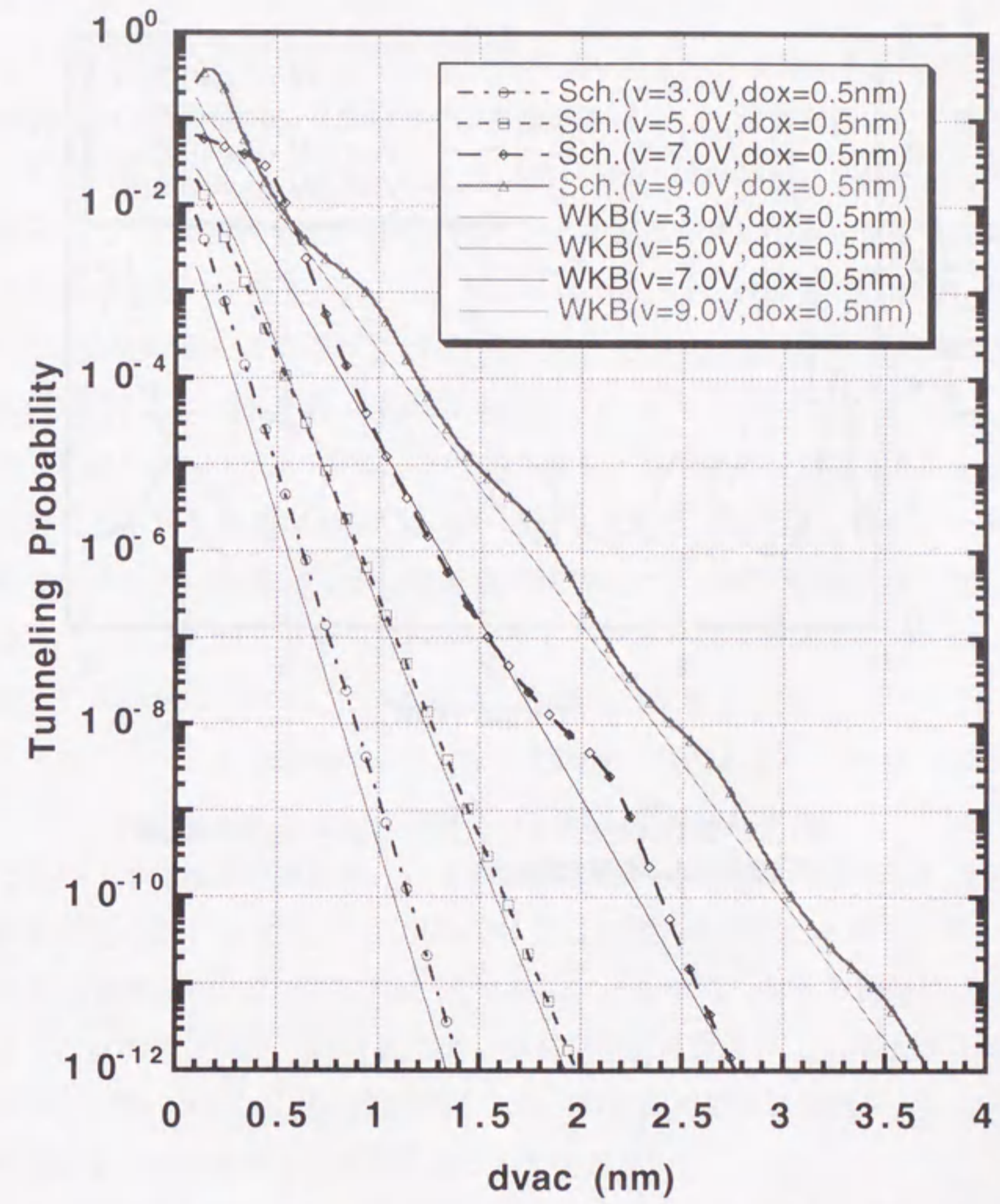


図7.10 酸化膜厚が0.5nmのときのトンネル確率の真空厚さ依存性。試料電圧が+3~+9Vのときについて示してある。

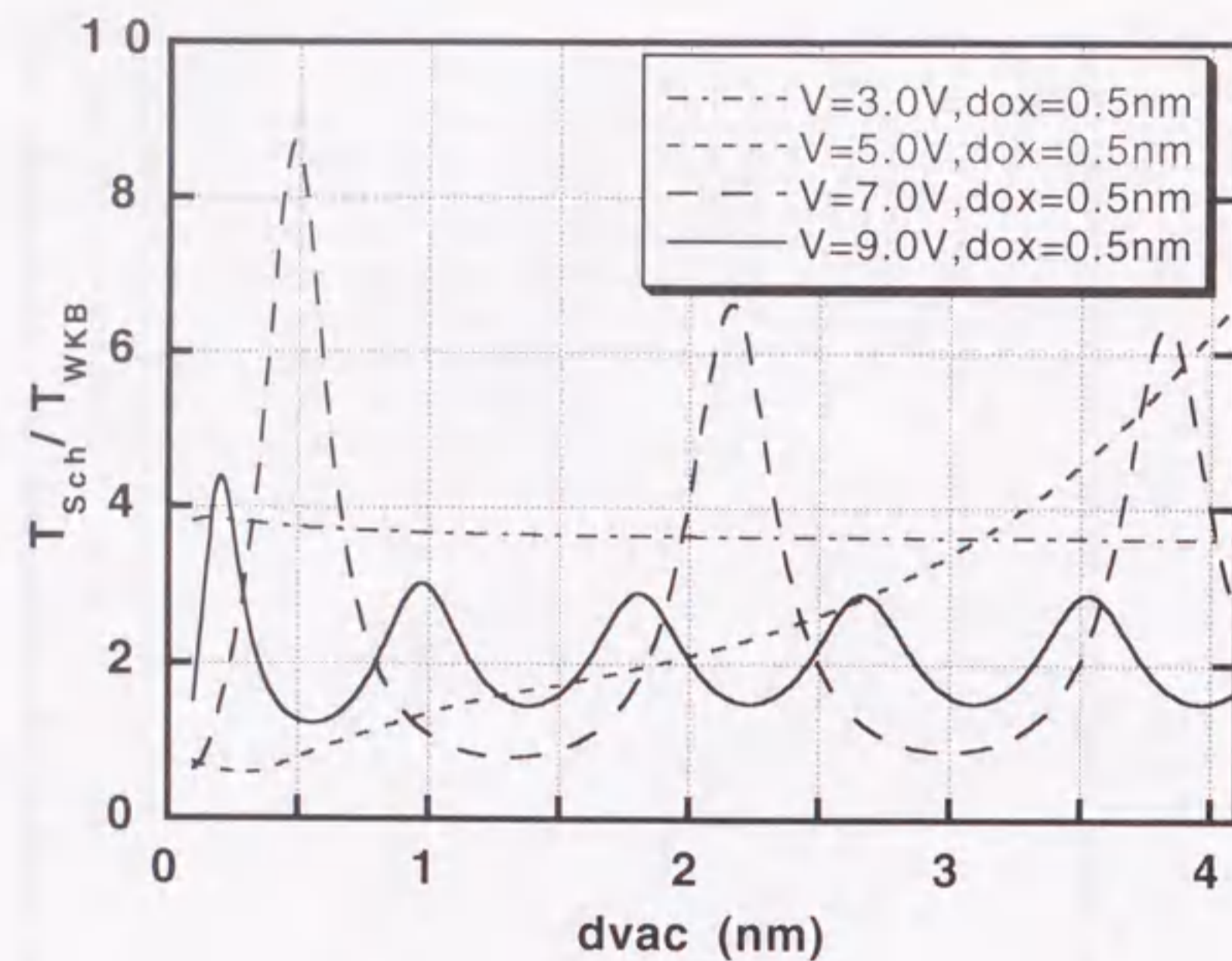


図7.11 図7.10におけるシュレディンガー方程式の厳密解とWKB近似による計算結果の比。

そのためには、FN 振動等の物理現象と酸化膜厚、試料電圧及び真空厚さ等の相関を実験的に探っていく必要がある。本節では、酸化表面において、トンネル電流の探針と試料の間隔への依存性を測定した結果と前節までの計算結果との比較を行う。

実験には、清浄表面に室温で 10^4 L の酸素を露出した試料を用いた。酸化条件は、第3章の清浄表面の酸化と同一であり、酸化膜厚は約 0.4nm である。この表面に対し探針を+2.7V の試料電圧で 0.8nA のトンネル電流が検出される位置まで近づけた。このときの探針の位置を原点とし、探針を-0.1nm~+1.0nm まで動かし、電流値を測定した。測定における真空厚さは未知数である。さらに、この表面を 450°C で熱処理した表面に対して、同じ条件で測定を行った。

その結果を図 7.12(a)に示す。(b)は電流値を距離で微分した値である。x 軸は探針と試料の相対的な距離の変位であり、離れる方向を正とする。酸化した表面では、距離の増加に伴い指数関数的に電流値が減少し、トンネル伝導機構を反映したものとなっている。しかしながら、(b)の微分したグラフから判るように、0.2nm 以下で電流値の振動が見られる。この振動は、熱処理した面では見られない。図 7.13 に図 7.10 で示したトンネル確率を真空の厚さで微分した図を示す。WKB 近似及びシュレディンガー方程式によるトンネル確率は、+3V では振動が見られない。酸化した表面で見られる電流値の振動は、むしろ試料電圧が+7V のときの WKB 近似による計算結果に近い形となっている。実験では真空の厚さを知ることができず、図 7.12(a)及び(b)の横軸は探針の相対的な位置である。そのため、横軸の絶対値は単純に比較することはできないが、STM 観察時の試料と探針の距離が 1nm 程度であることを考慮すると、図 7.13 の横軸の範囲は図 7.12(b)の探針の位置の範囲を含んでおり、今回の計算結果では実験事実を説明することができない。

本章 7.2 節でも述べたように、前節までの計算では試料電圧は真空と酸化膜のみに印加されシリコンのバンドの曲がりやを考慮していない。また、極薄のシリコン酸化膜であるにも関わらず、厚い酸化膜と同じ特性を持つとした。また、電子状態密度を一定に保ったまま、測定が行われていると仮定した。しかし、探針と試料の距離により酸化膜に印加される電圧が変化するため、FN 伝導機構が観測される電圧は厳密には正しくない。そのため、今後は、真空領域及びシリコン酸化膜領域で Kronig-Penney 型のポテンシャルを仮定し、バンド形成の要素を計算に採り入れる[7]等のより進んだ理論的考察が必要である。

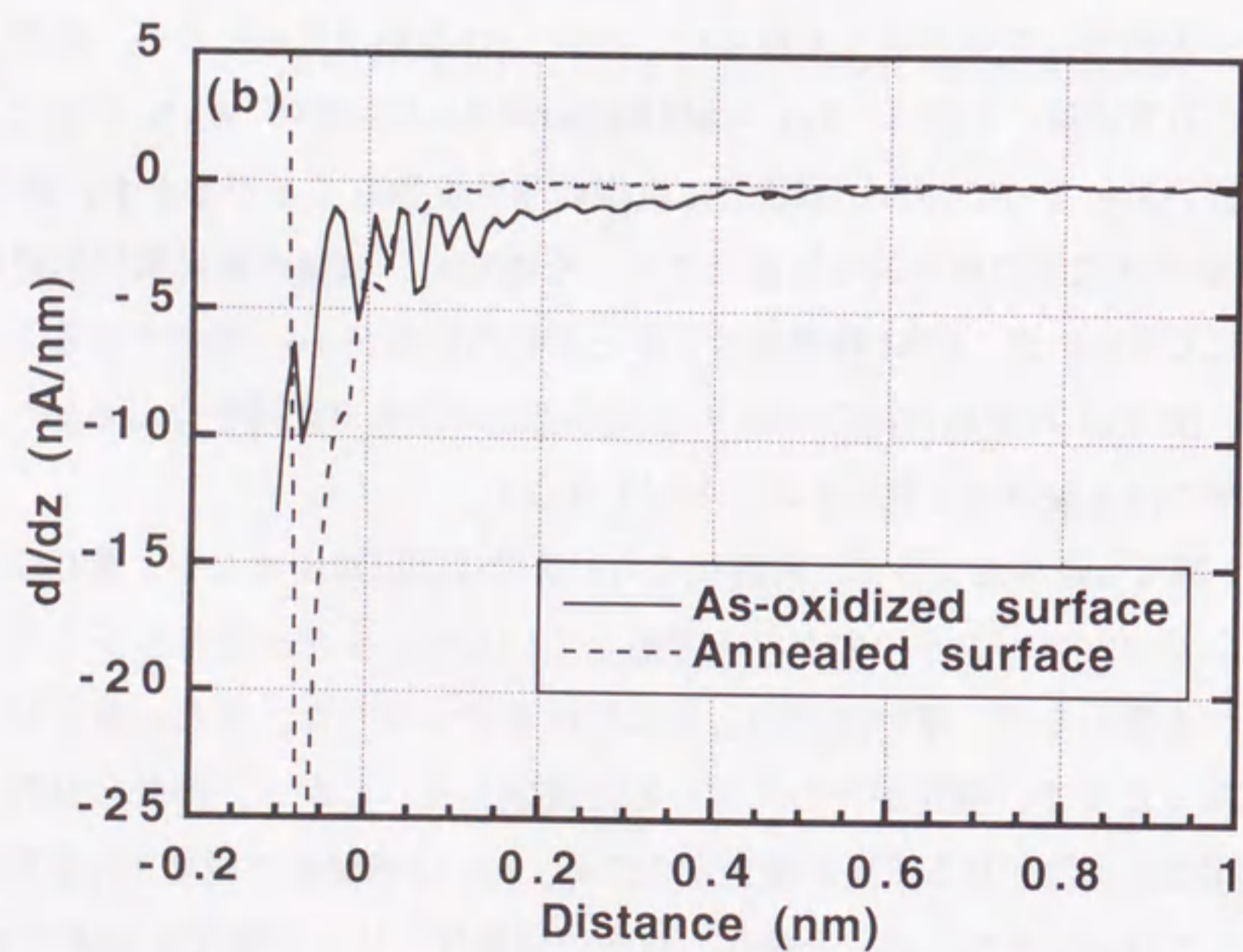
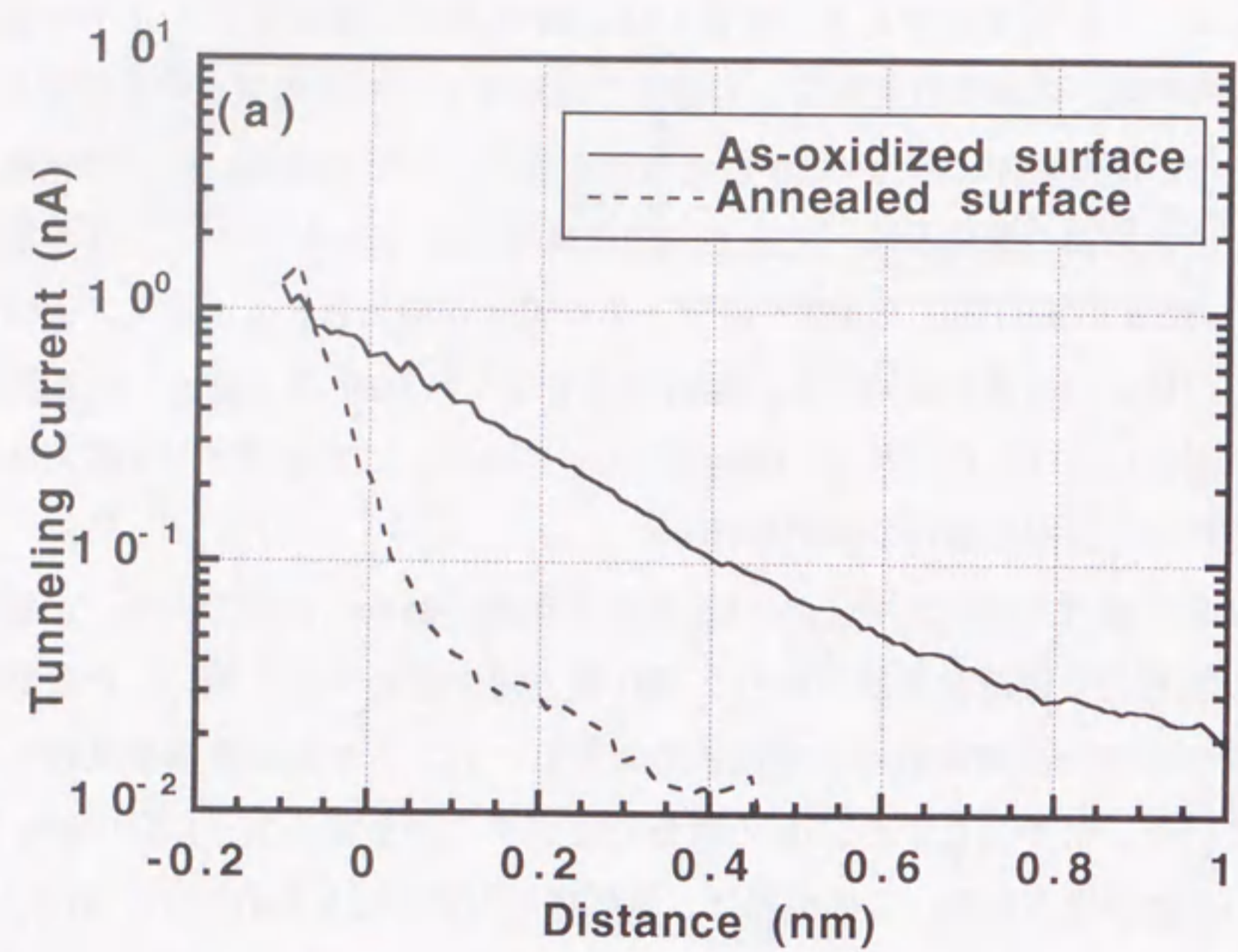


図7.12 (a)試料電圧+2.7Vで、探針を試料から遠ざけたときのトンネル電流値の変化。(b)電流値の距離による微分。実線及び点線は、各々 10^4 Lの酸素を露出した表面及びそれを450°Cで熱処理した表面。

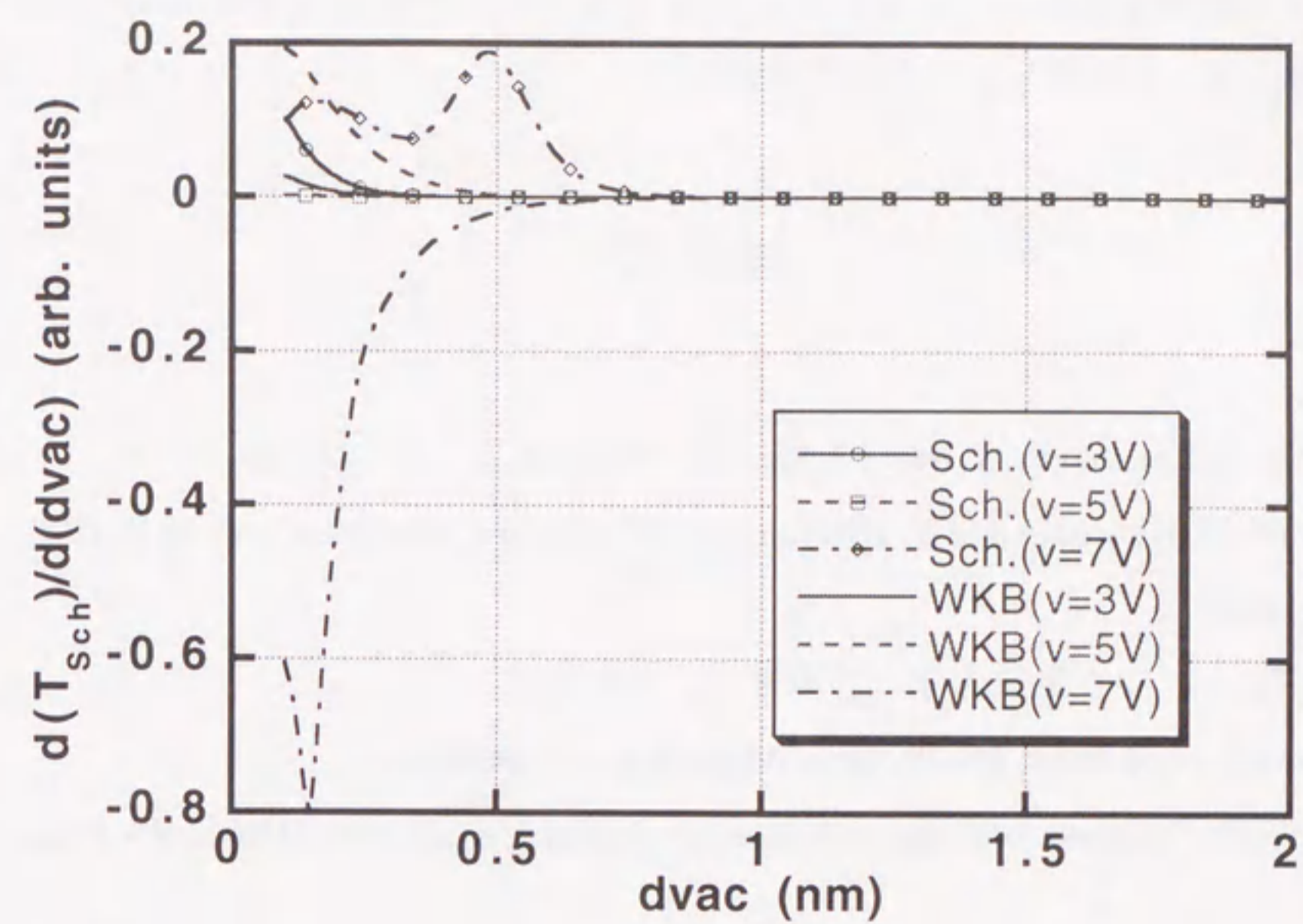


図7.13 図7.10のトンネル確率の真空厚さによる微分。

本章では、定性的な議論に留まったが、今後、STM/STS 法を用いたこれらの実験結果をさらに詳細に解析し、極薄シリコン酸化膜のバンド形成及び局所的なトンネル伝導機構について検討していく必要がある。

参考文献

- [1] S. Zafar, Q. Liu, and E. A. Irene: *J. Vac. Sci. Technol. A*: **13** (1995) 47.
- [2] K. Okada, S. Kawasaki and Y. Hirofuji: *Ext. Abst. of the 1994 Int. Conf. on SSDM* (1994) 565.
- [3] 例えば、シッフ：量子力学（吉岡書店、1970年）
- [4] Abramowitz and Irene: *Handbook of Mathematical Functions*.
- [5] E. L. Wolf: *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 1985)
- [6] S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, 1981)
- [7] P. Schnupp: *Phys. Stat. Sol.* **21** (1967) 567.

第8章

結論

第8章 結論

8.1 本研究の総括

走査型トンネル顕微鏡 (STM) 及び走査型トンネル分光法 (STS) を用いて、Si(100)面に形成した極薄シリコン酸化膜の局所的な電子状態及び Si/SiO₂ エネルギーバンド構造について検討した。さらに、シリコン酸化膜の劣化に関して局所的な評価手法を開発し、膜中の正電荷トラップに対する原子尺度での有益な知見を得ることができた。以下に、本研究において得られた結論を纏める。

第3章「Si(100)-2×1 清浄表面の初期酸化過程」では、STM/STS 法を用いて Si(100)-2×1 清浄表面の局所的な電子状態及び酸化膜形成過程における電子状態密度の変化について考察した。

- (1) Si(100)-2×1 清浄表面から得られた STS スペクトルにおいて、-0.7eV、+0.3eV、及び+1.2eV にピークを持ったエネルギー準位が観測された。-0.7eV 及び+0.3eV は、それぞれシリコンダイマーによる π 結合状態及び π^* 反結合状態に起因する。+1.2eV の準位はダイマー列の間でのみ観測され、2×1 構造の結合状態と良く対応しており、バックボンドに起因する準位であることが判った。

Si(100)-2×1 清浄表面を酸素雰囲気中に曝すと、0.2ML の酸素吸着量では、STM 像において明るい領域の生成及び暗い領域の拡大が観測されたが、2×1 構造領域も残っていた。この表面に対し STS 測定を行った結果、明るい領域は酸化サイトであり、暗い領域はエッチングによるものと考えられた。また、2×1 構造領域においても、バックボンドに起因する状態密度が減少していたことから、酸化が進行していることが明らかになった。1.2ML の酸化により表面は粒状のもので覆われた。この表面では、Si(100)-2×1 清浄表面に特有の表面状態密度が消滅し、状態密度に局所的な差が見られなかった。

そのため、表面電子状態は一様となり、STM 像は表面のモフォロジーを反映していると考えられた。

さらに酸素を露出し、2.3ML 酸化させた表面に対して $\pm 2V$ 及び $\pm 6V$ の範囲で STS を行った結果、Si 及び SiO_2 のエネルギーギャップを反映した状態密度を観測した。この結果から、この酸化膜厚において既に Si/SiO_2 構造のバンド形成が始まっており、酸化前に表面に存在した表面準位は消滅していることが明らかになった。

また以上の結果から、STM/STS が表面の初期酸化にとどまらず、極薄酸化膜の電子状態や Si/SiO_2 構造のエネルギーバンド状態の測定に関して有為な手法であることを明らかにした。

第4章「水素終端面の酸化」において、自然酸化膜を抑制する手法として注目されている水素終端面に形成した酸化膜の電子状態について評価した結果を述べた。

(2) Si(100)モノハイドライド表面に対して、STS 測定を行った結果、 $-3.4eV$ 及び $+1.2eV$ に Si-H 結合による結合状態及び反結合状態のエネルギー準位が存在した。また、 $+0.7eV$ にシリコンダイマーによる σ^* 結合と考えられる状態を観測した。

2.0ML 酸化した表面においても、これら3つの結合状態が存在した。この酸化表面を熱処理した面の STM/STS 法による結果及び重水素終端面の酸化表面を HREELS により測定した結果を併せて考えると、モノハイドライド面ではバックボンドから選択的に酸化され、初期酸化表面には Si-H 結合が残っていることが判った。酸化表面に残留したこの水素は、STM で観測される表面のラフネスやモフォロジーに大きく影響を与えていた。

第5章「STM 探針を用いた極薄シリコン酸化膜への電子注入」において、極薄シリコン酸化膜の劣化現象を原子スケールで評価することを試みた。

(3) Si(100)面に形成した極薄シリコン酸化膜に対して、STM 探針を用いて電子を注入し、局所的な電子状態の変化について検討した。探針を用いた電子注入により、STM 像に輝点が現れた。輝点密度は、電子注入の温度、電圧、及び注入量に依存したが、 $1.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の密度において飽和した。STS 測定から、この輝点は酸化膜の形状的なラフネスを反映したものではなく、酸化膜中の局所的な電子状態の変化に起因していた。注入による I-V 特性のシフトから、その輝点は酸化膜中に存在する正電荷トラップであることがわかった。さらに、I-V 特性のシフト量は、この輝点が単一の正孔を捕獲したものであることを示唆していた。

第6章「極薄シリコン酸化膜中の正電荷トラップ」において、第5章において見出されたシリコン酸化膜中の正電荷トラップの起源及び生成機構について検討した。

(4) STM 像において輝点として観察される酸化膜中の正電荷トラップは、酸化前に存在する表面ダイマー欠損と密接な相関があることを見出した。正電荷トラップは、酸化直後に既に存在するものと電子注入によって現れるものの2種類に区別することができた。酸化前表面の欠陥密度が異なる試料に形成した酸化膜に対して電子注入を施した結果、酸化直後の酸化膜中に存在する正電荷トラップの起源はクラスター化したダイマー欠損であり、電子注入によって生成される正電荷トラップの起源は Si(100)-2x1 表面に存在する点欠陥であることが示唆された。

注入領域と輝点密度分布の関係から、本実験における正電荷トラップの生成機構について検討した。その結果、電子注入によって現れた正電荷トラップは、STM 探針から SiO_2 中で散乱されることなく Si 中に到達した電子によって電子・正孔対が生成され、その正孔が Si 基板を拡散し、 Si/SiO_2 界面に潜在的に存在しているトラップサイトに捕獲されたものであると考えられた。

第7章「STMにおけるトンネル伝導機構の理論的考察」において、STM観察時のトンネル接合について検討した。

- (5) シュレディンガー方程式を厳密に解くことにより、STM観測時の構造であるタンゲステン/真空/酸化膜/シリコンという接合のトンネル確率を計算し、トンネル伝導機構について考察した。本論文では、Siのバンドベンディングやシリコン酸化膜中の固定電荷を考慮しなかった。また、トンネル電流値ではなく、トンネル確率のみを考察したため、実験との比較においては定性的な議論にとどまった。この理論的考察に関しては、ポテンシャル形状の向上等、今後さらに検討する必要がある。

8.2 今後の展望

今後益々の高集積化・微細化が押し進められるであろう半導体デバイスに不可欠なシリコン酸化膜は、現在に至るまで実験及び理論的考察の双方の見地から膨大な量の研究がなされてきた。シリコン酸化膜の原子尺度での完全な制御を可能にし、更なる高品質化を達成するためには、新たな手法を開発するとともに、これまでに様々な方法を用いて明らかにされた研究成果を統合的且つ統一的に理解し直すことが重要である。本研究で用いた走査型トンネル顕微鏡は、MOSトランジスタに用いられるゲートシリコン酸化膜の形成及び劣化に関する原子尺度での知見を与え、現実のプロセス技術へと反映させる上で、最も有為な手段の1つであろう。

本研究で見出した手法を発展させ、以下のような展開が期待される。

(1) シリコン酸化膜の初期劣化現象であるホールトラップによって、どの様に絶縁破壊へと導かれるか。すなわち、シリコン酸化膜に対しさらにストレスを印加した時のエレクトロントラップ及び膜中のリーク伝導パスの形成過程について。特に、その過程において水素及び歪みや欠陥を含んだ局所構造が及ぼす影響に関して。

(2) シリコン酸化膜の改良・発展形であるシリコン酸窒化膜及びシリコン酸化膜と高誘電体薄膜の積層絶縁膜に関する原子尺度での形成及び劣化に関する評価。

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士課程に在学中に行った研究を纏めたものである。

指導教官である名古屋大学大学院工学研究科・安田幸夫教授には、素晴らしい研究環境を与えていただくとともに、多大なる御指導、御助言をいただき、深く感謝の意を表します。本論文を査読いただくとともに、研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧なる御指導をいただきました名古屋大学先端技術共同研究センター・財満鎮明教授に深く感謝いたします。本論文を査読いただき、多くの御教示をいただきました名古屋大学大学院工学研究科・一宮彪彦教授に深く感謝いたします。

実験の遂行及び結果の考察に関して多大なる御助言と有益な討論をしていただきました名古屋大学大学院工学研究科・酒井朗助教授、名古屋大学大学院工学研究科助手・池田浩也博士、岩野博隆氏（現・クラリオン（株））、坂下満男氏、ならびに日本学術振興会 Post Doctoral Fellow 岡田昌久博士に厚く御礼申し上げます。

日々の研究生生活において公私に渡り御世話になりました結晶材料工学専攻結晶デバイス工学講座の皆様には感謝いたします。特に、池上浩博士（現・東芝）、現大学院生の松下大介氏、塚越雅之氏、ならびに4年生の後藤智和氏には多くの御協力をいただきました。また、研究活動上、色々と便宜をはかって下さいました浅井祥子氏、大西裕子氏、松永直子氏、ならびに河尻幸江氏に感謝いたします。

最後に、日頃から温かい支援をいただきました父、母、妹に感謝いたします。

研究業績

本研究に関する発表論文

- ① Hiroshi Ikegami, Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Hirotaka Iwano, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Oxide formation on Si(100)-2x1 surfaces studied by scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy ”
Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) pp. 1593-1597.
- ② Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Hirotaka Iwano, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Initial oxidation of Si(100)-(2x1)H monohydride surfaces studied by scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy ”
Appl. Surf. Sci., Vol. **117/118** (1997) pp. 114-118.
- ③ Kenji Ohmori, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Trap generation in ultrathin SiO₂ films due to electron injection studied by scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy ”
Appl. Surf. Sci., *to be published*.
- ④ Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Akira Sakai, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ The origin and the creation mechanism of positive charges in silicon oxide films ”
Proc. of the 4th Int. Symp. on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface, (2000, *to be accepted*).
- ⑤ Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Akira Sakai, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Relationship between local electronic states of ultra-thin SiO₂ films and surface dimer vacancies on Si(100)-2x1 surfaces ”
Appl. Phys. Lett., (*to be submitted*).

本研究に関する学会発表

(1) 国際会議

- ① H. Ikegami, K. Ohmori, H. Ikeda, H. Iwano, S. Zaima, and Y. Yasuda
“ Study on oxidation of Si(100)-2x1 surfaces by scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy “ (oral presentation)
The 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials
International House, Osaka, Japan (August 21-24, 1995).
- ② Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Hirotaka Iwano, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Initial oxidation of Si(100)-(2x1)H monohydride surfaces studied by scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy “ (oral presentation)
Second International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces
Karuizawa Prince Hotel, Nagano, Japan (October 28-November 1, 1996).
- ③ Kenji Ohmori, Shigeaki Zaima and Yukio Yasuda
“ Study on electron injection to ultrathin silicon oxide films using scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy “
(poster presentation)
International Workshop on Development of Thin Films for Future ULSI's and Nano-Scale Process Integration
Nagoya Garden Palace, Nagoya, Japan (November 26-27, 1998).
- ④ Kenji Ohmori, Shigeaki Zaima, Yukio Yasuda
“ Trap generation in ultrathin SiO₂ films due to electron injection studied by scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy “
(poster presentation)
The 5th international conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures
Faculté de Droit, Aix en Provence, France (July 6-9, 1999).

- ⑤ Kenji Ohmori, Akira Sakai, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Atomic-scale observation of positively charged traps in ultrathin SiO₂ films “
(oral presentation)
First International Workshop on Dielectric Thin Films for Future ULIS Devices: Science and Technology
Toyo University, Tokyo, Japan (October 22-23, 1999).
- ⑥ Kenji Ohmori, Akira Sakai, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ Atomic-scale observation of trap creation in ultrathin silicon oxide films “
(oral presentation)
Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces
Karuizawa Prince Hotel, Nagano, Japan (October 26-29, 1999).
- ⑦ Kenji Ohmori, Hiroya Ikeda, Akira Sakai, Shigeaki Zaima, and Yukio Yasuda
“ The origin and the creation mechanism of positive charges in silicon oxide films “
(to be presented as an oral presentation)
Fourth International Symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface as a part of the 197th Meeting of The Electrochemical Society
Sheraton Centre Toronto, Ontario, Canada (May 14-18, 2000).

(2) 応用物理学会・分科会研究会

- ① 大毛利健治、池上浩、岩野博隆、財満鎮明、安田幸夫
「Si(100)-2x1 表面の酸化過程の STM/STS による研究」
第 56 回応用物理学会学術講演会、於金沢工業大学、1995 年 8 月 26-29 日
- ② 大毛利健治、松下大介、池上浩、岩野博隆、財満鎮明、安田幸夫
「Si(100)-(2x1)H 面の酸化過程の STM/STS による観察」
第 43 回応用物理学関係連合講演会、於東洋大学、1996 年 3 月 26-29 日

③財満鎮明、大毛利健治、池上浩、岩野博隆、安田幸夫

「シリコン酸化膜形成過程と局所電子構造」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告「極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性（第2回研究会）」、於国立婦人教育会館（御殿場）、1997年1月10-11日

④大毛利健治、塚越雅之、池田浩也、財満鎮明、安田幸夫

「極薄酸化膜の電子状態に与える水素の影響」

第45回応用物理学関係連合講演会、於東京工科大学、1998年3月28-31日

⑤大毛利健治、財満鎮明、安田幸夫

「STM/STSを用いた極薄酸化膜への電子注入」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告「極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性（第4回研究会）」、於NTT研修センター（御殿場）、1999年1月22-23日

⑥大毛利健治、財満鎮明、安田幸夫

「極薄酸化膜中のトラップ生成に対する評価」

第46回応用物理学関係連合講演会、於東京理科大学、1999年3月28-31日

⑦大毛利健治、財満鎮明、安田幸夫

「STM/STSによる極薄酸化膜中のトラップ生成に関する原子スケールでの評価」

第60回応用物理学会学術講演会、於甲南大学、1999年9月1-4日

⑧大毛利健治、池田浩也、酒井朗、財満鎮明、安田幸夫

「Si(100)-2x1表面のダイマー欠損と極薄シリコン酸化膜の局所電子状態の相関」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告

「極薄シリコン酸化膜の形成・評価信頼性（第5回研究会）」、於NTT研修センター（御殿場）、2000年1月21-22日

その他（薄膜・表面物理分科会研究報告書）

①財満鎮明、大毛利健治、池上浩、岩野博隆、安田幸夫

「シリコン酸化膜形成過程と局所電子構造」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告

「極薄シリコン酸化膜の形成・評価信頼性（第2回研究会）」 pp. 41-46.

JSAP Catalog Number: AP972203（1997年1月、日本語・6ページ）

②大毛利健治、財満鎮明、安田幸夫

「STM/STSを用いた極薄酸化膜への電子注入」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告

「極薄シリコン酸化膜の形成・評価信頼性（第4回研究会）」 pp. 321-325.

JSAP Catalog Number: AP992204（1999年1月、日本語・5ページ）

③大毛利健治、池田浩也、酒井朗、財満鎮明、安田幸夫

「Si(100)-2x1表面のダイマー欠損と極薄シリコン酸化膜の局所電子状態の相関」

薄膜・表面物理分科会主催特別研究会研究報告

「極薄シリコン酸化膜の形成・評価信頼性（第5回研究会）」 pp. 115-120.

JSAP Catalog Number: AP002201（2000年1月、日本語・6ページ）

