



Title	極薄SiO <sub>2</sub> /Si界面準位の観測とその消滅法に関する研究
Author(s)	浅野, 明
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43611">https://hdl.handle.net/11094/43611</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	あさの 明
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 16758 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	極薄 SiO <sub>2</sub> /Si 界面準位の観測とその消滅法に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 小林 光  (副査) 教授 大野 健 教授 渡會 仁 助教授 高橋 昌男

#### 論文内容の要旨

金属-酸化膜-半導体(MOS)構造における半導体バンドギャップ中に存在する界面準位は非常に低い準位密度でありながら半導体デバイスの電気特性に悪影響を及ぼすことが知られている。そのために界面準位の観測とその消滅方法は学問的にも工業応用的にも重要なテーマとして認識されている。通常界面準位の観測は電気容量-電圧測定などの電気的手法によって行われる。しかし、太陽電池や近年のLSIなどに用いられる極めて薄い酸化膜(4 nm以下)を有するMOS構造では半導体と金属間を流れるトンネル電流のために電気的手法の適用が困難になる。本論文では“バイアス電圧印加時のXPS測定”という新しい方法を用いてトンネル電流の影響を受けずに極薄SiO<sub>2</sub>/Si界面準位の観測を行った。

この手法を用いて、<Pt/極薄SiO<sub>2</sub>/Si>MOS構造を作成し界面準位密度のエネルギー分布を測定した。その結果、低温で形成した酸化膜を有するMOS構造では、半導体バンドギャップ中央に一本の界面準位ピークが存在することが明らかになった。一方、高温で形成した酸化膜を有するMOS構造ではバンドギャップ中央から価電子帯側または伝導帯側へ分裂した界面準位ピークが現れることが分かった。さらに、Si(100)面を用いたMOS構造では、Si(111)面を用いた場合に比べてピークの分裂幅が大きいことが明らかになった。FT-IR測定と密度汎関数理論を用いた第一原理理論計算の結果から、低温で形成した酸化膜を有するMOS構造の場合、酸化膜原子密度が低いために、界面準位の原因であるシリコンタングリングボンドと他の酸化膜中の原子との距離が遠くなり、他の原子と相互作用していない孤立したダングリングボンドによるピークが界面準位スペクトルに現れることが分かった。一方、高温で形成した酸化膜を有するMOS構造の場合、酸化膜原子密度が大きいためにシリコンタングリングボンドと酸化膜中の他の原子との距離が短くなる。その結果、酸化膜中の原子と相互作用したダングリングボンドによるピークが界面準位スペクトルに現れることが分かった。(第2章)

次に、界面準位を消滅させる新しい方法である“シアン処理”を開発した。シアン処理とはSiウエーハをKCN溶液に浸した後、洗浄するという簡単な手順でシリコンタングリングボンドをCN-イオンで終端化する方法である。このシアン処理を施したMOS構造は長時間の光照射や800℃の加熱に対して耐性を示した。この特性は従来の水素を用いた方法では達成できないものである。密度汎関数法を用いた第一原理理論計算の結果から、シアン処理で形成されるSi-CN結合の結合エネルギーはSi-H結合よりも約1 eV大きいことが分かった。シアン処理を施したMOS構造の長時間の光照射や高温に対する耐久性はSi-CN結合の高い結合エネルギーによると結論した。(第3章)

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、Si/極薄 SiO<sub>2</sub>界面に存在する界面準位のエネルギー分布を、新規な分光学的方法“バイアス電圧印加時の X線光電子分光スペクトルの観測”を用いて観測し、SiO<sub>2</sub>膜の形成温度にエネルギー分布が依存することを見出した。密度汎関数法を用いた第一原理理論計算によって界面準位エネルギーを計算し、観測した界面準位スペクトルを解析して、界面準位を種々の環境下に存在するシリコンダングリングボンドと帰属した。また、FTIR スペクトルの観測の結果、酸化温度の上昇によって酸化膜の原子密度が増加することを見出し、界面準位スペクトルの酸化温度依存性が原子密度の変化によってもたらされていると結論した。さらに、界面準位を消滅させる新規な方法として、非常に簡便で低温で行えるシアン処理を開発した。シアン処理によってシリコンダングリングボンドから Si-CN 結合が形成され、バンドギャップ内からエネルギー準位が消滅することを理論計算から明らかにすると共に、形成された Si-CN 結合は結合エネルギー 4.5eV を持つ強固な結合であることを見出した。さらに、シアン処理によって界面準位を消滅させた Si/SiO<sub>2</sub>構造に 800°C の加熱処理を施したり、紫外・可視光を長時間照射しても界面準位は生成せず、Si-CN 結合が強固であることを実験的にも証明した。上述した様に、本論文では Si/SiO<sub>2</sub>電子状態の観測と理論計算、界面物性の制御を見事に行っており、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。