

学位論文

GaAs 及び Si 上への絶縁膜の形成

広島大学 大学院 工学研究科

博士課程後期 材料工学専攻

横山 新

主 論 文

GaAs 及び Si 上への絶縁膜の形成

第1章 序論	-----	1
§ 1.1 半導体上への絶縁膜形成に関する研究の沿革	----	1
§ 1.2 半導体上への絶縁膜形成に関する研究の現状	----	2
1.2.1 Si 上への絶縁膜形成	-----	2
1.2.2 GaAs 上への絶縁膜形成	-----	3
§ 1.3 本研究の目的	-----	4
文献	-----	5
第2章 MIS構造に関する主要な理論	-----	7
§ 2.1 MIS構造の容量-電圧特性及びコンダクタンス-電圧特性	-----	7
2.1.1 MIS構造の容量-電圧特性	-----	7
2.1.2 表面準位が存在するときの容量及びコンダクタンス	-----	13
§ 2.2 表面準位密度の計算法	-----	17
文献	-----	23

第3章	Al_2O_3 膜を絶縁膜に持つ GaAs MIS 構造	24
§ 3.1	緒言	24
§ 3.2	Al_2O_3 膜の成長法	26
§ 3.3	Al_2O_3 膜の品質評価	28
§ 3.4	Al_2O_3 / GaAs トンネル MIS 構造	31
§ 3.5	Al_2O_3 / GaAs MIS 構造の特性改善	37
3.5.1	基板冷却	38
3.5.2	Al_2O_3 成長中の基板冷却及び UV 光照射	39
3.5.3	Al_2O_3 成長前の基板アニール	40
§ 3.6	Al_2O_3 / GaAs 界面のオージェ組成分析	44
§ 3.7	MBE $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ で保護された GaAs 上への Al_2O_3 膜の成長	45
§ 3.8	まとめ	48
	文献	51
第4章	GaAs / 陽極酸化膜界面の内部光電子放出	53
§ 4.1	緒言	53

§ 4.2	光電子放出に関する理論	53
§ 4.3	測定方法	56
§ 4.4	理論値と実験値の比較	56
§ 4.5	まとめ	59
	文献	65
第5章	PEDシリコン窒化膜の成長	66
§ 5.1	緒言	66
§ 5.2	PEDシリコン窒化膜の成長方法	66
§ 5.3	PEDシリコン窒化膜成長中の発光スペクト ロスコピー	67
§ 5.4	プラズマからの窒化膜の成長機構	69
§ 5.5	まとめ	72
	文献	74
第6章	PEDシリコン窒化膜の特性評価	75
§ 6.1	緒言	75
§ 6.2	PEDシリコン窒化膜の組成	75

§ 6.3	PE Dシリコン窒化膜中の欠陥	78
6.3.1	過渡電流法によるトラップの検出	78
6.3.2	E S R 信号を与える構造欠陥	80
§ 6.4	PE Dシリコン窒化膜の電気伝導機構	84
§ 6.5	まとめ	88
	文献	91
第7章 PE Dシリコン窒化膜を有する Si 及び GaAs MIS 構造		
§ 7.1	緒言	93
§ 7.2	PE Dシリコン窒化膜 / Si 界面の障壁高さ	93
§ 7.3	PE Dシリコン窒化膜成長前の Si 表面の水素プラズマ処理効果	95
§ 7.4	PE Dシリコン窒化膜 / GaAs 界面の特性	96
§ 7.5	新しい GaAs MI 構造製作プロセスの提案	98
§ 7.6	まとめ	99
	文献	100

結論

101

第1章 序論

§ 1.1 半導体上への絶縁膜形成に関する研究の沿革

Li Tienfeld¹⁾の電界効果トランジスタの提案を契機とし、Shockley²⁾によって始まった表面準位の研究は、当時(1930~1960年)の結晶技術の未熟さによって、Siプレーナ技術の出現する1960年代までは、現象論的な取扱いに終始し、認められるべき進歩はなかった。むしろデバイスの制御技術は、表面からバルクの方へ重点を移し、点接触トランジスタ³⁾を経て接合形トランジスタの発明⁴⁾に到った。しかし発明初期において注目された接合形トランジスタは、やがて商品としての劣化の問題から再び表面物理の問題との関連で論じられねばならなくなった。すなわちp-n接合面での表面リークを抑制する必要性が生じてきたのである。1960年代になると、Siプロセス技術が著しい発展をとげ、Siの熱酸化膜を拡散マスク及び表面保護膜とするSiプレーナ技術が出現した。この技術の出現によって表面準位密度が実用的レベルにまで低減し、MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor) が実現されるに到った⁵⁾。1960年代後半には、Metal-SiO₂-Siの他にMetal-Al₂O₃-Si⁶⁾、Metal-Si₃N₄-Si⁷⁾、Metal-Al₂O₃-SiO₂-Si⁸⁾、など多様なMIS (I: Insulator) デバイスが登場した。

1960年以後のMOSFETの発展は、固体物理分野に「MIS Physics」と呼ばれる新しい分野を開いた。MIS構造の電気的特性は絶縁膜中の荷電状態及び絶縁膜/半導体界面の基本的な情報を与えてくれる。それらの物理量を支配する電子過程を理解し制御することは信頼性の高いMISデバイス製作のために不可欠である。このため研究者の関心は、MIS構造の基本的な物理過程の把握に集中した。またこれ等の成果の上に、メモリ、マイクロウェーブトランジスタ、MIS形太陽電池、エレクトロルミネッセンスやスイッチングデバイスの特性向上がなされていく。最近ではデバイスの高速

化及び光デバイスとの結合を目的として、Siよりも電子移動度が大きく、直接遷移形のバンド構造を持つGaAsを代表とするⅢ-Ⅴ族化合物半導体MIS構造に焦点をあてた研究が精力的に進められている。

§ 1.2 半導体上への絶縁膜形成に関する研究の現状

§ 1.2.1 Si上への絶縁膜形成

現在、Si MISFETのためのInsulatorとして、Siの熱酸化膜、PSG (Phospho-Silicate-Glass), BSG (B: Boro-), Al_2O_3 などが主に用いられている。PSGはNaイオンのゲッター作用がありBT処理 (Bias-Temperature Treatment) に対する安定性が高い。⁹⁾ Al_2O_3 / Si界面の特性は、 SiO_2 / Si界面の特性と異なり、Si表面をp形化しやすく、 SiO_2 / Al_2O_3 の2層構造にしてn-channel FETのthreshold電圧を制御しようとする試みもある。⁸⁾ また最近では、Siの直接熱窒化膜を用いる試みもなされている。^{10, 11)} passivation用としては、 SiO_2 の他にNaイオンに対する障壁効果の大きい Si_3N_4 や Al_2O_3 をCVD (Chemical Vapor Deposition) によって成長させる方法が用いられている。特に最近では、PED (Plasma Enhanced Deposition) により比較的低温 ($\leq 300^\circ C$) でSi窒化膜が成長でき、LSIの最終passivation, 層間絶縁膜等に利用されている。^{12, 13)} MOS構造の電気的特性に関する研究は、非常に多くあるが、MOS構造の基本的諸量の物理的理解において、未解決な問題が多くある。例えば、厚膜の SiO_2 の熱酸化機構は理解されているが、薄膜 ($\leq 200 \text{ \AA}$) の SiO_2 の熱酸化機構については理解がなされていない。また表面準位の起源についても非常に制限された知識に止まっている。またPEDに関しては、プラズマ中での反応であるため、非常に複雑な面が多い。このためプラズマからの膜成長に関しては、ほとんどわかっていないといっている。

§ 1. 2. 2 GaAs上への絶縁膜形成

Si技術において、その熱酸化膜が良好な絶縁膜で、表面不活性化、Dopingガスの拡散に対するマスク作用などにも優れているため、Siプレーナ技術において大いに役立った。同様に、GaAsにおいても初期においては、その熱酸化膜の研究が行なわれた。¹⁴⁾ しかしGaAsはSiとは異なり2元素であって、特にAsの酸化物は蒸気圧が高く、蒸発しやすい。しかもあとに残ったGaの酸化物はもとのGaAsに比べ、収縮しているため、ポーラスな膜となり、リーク電流が大きく、より不活性化膜にはなり得ないことがわかった。¹⁵⁾ そのため高圧As蒸気中での酸化等が試みられたが¹⁶⁾ 著しい改善はなかった。長谷川ら^{17), 18)} は電解液中での反応によって、GaAsの酸化物を低温で成長させることに成功した。この膜は比較的良好な絶縁膜で、電気的特性が種々の方法で調べられているが、界面準位密度はかなり大きい。筆者ら¹⁹⁾ はMBD (Molecular Beam Deposition) Al₂O₃膜を用いてGaAs MIS構造を製作し、その電気的特性からGaAsのmidgap以上に高濃度の界面準位が存在することを見出した。この準位のためGaAs MIS構造においてaccumulation状態が実現されないことを初めて指摘した。¹⁹⁾ このmidgapから伝導帯にかけて存在する高濃度の界面準位を減少させるべく、多くの研究者がいろいろな絶

insulator	{ oxidation nitridation deposition	{ 熱酸化(窒化) Plasma酸化(窒化) 陽極酸化	縁膜(表1-1参照) の研究を行なっているが、未だに実用的レベルに到達していない。最近、Spicerら ²⁰⁾ は、photoemissionの実験によって次のような結果を得た。真空へき開の
		{ Al ₂ O ₃ (CVD, MBD, PED) Si ₃ N ₄ (CVD, PED, 反応性スパッタ) SiO ₂ (CVD, PED, 反応性スパッタ) GaO _x N _y (CVD, PED, 反応性スパッタ) HfO ₂ (MBD) 有機物 (PED, スピンニング) AlN (CVD, PED)	
註	{ CVD: Chemical Vapor Deposition MBD: Molecular Beam Deposition PED: Plasma Enhanced Deposition		

表1-1 GaAs上への各種の絶縁膜形成

GaAs表面には殆ど表面準位が存在しないのに、GaAs表面に酸素又は金属原子(Au, Al, In など)が化学吸着すると表面の原子配列がみだされ、表面準位が誘起される。このことは、Si表面が真空へき開では高濃度の表面準位をもち、酸素吸着によって殆ど完全にこの準位がpassivateされることと対照的である。筆者らは既にGaAsの界面準位の起源が空気中の酸素によって表面上自然に形成されるGaAsの酸化物(native oxide)によるものであることを示唆していた。¹⁹⁾ GaAs MIS構造の研究は、いかにしてこの表面のnative oxide層を除去し、GaAs表面に損傷を与えずに絶縁膜を形成するかにかかっていると思われる。しかし目立った成果は得られていないのが現状である。

§ 1.3 本研究の目的

このような実状から筆者は、GaAsの表面不活性化及びMISデバイスへの応用という二つの見地から、GaAs/絶縁膜系の研究に、1976年から着手した。現在使われているSi技術のほとんどすべての特許がアメリカのものであり、日本としてはGaAsのような他の材料技術において優れた技術開発をする必要にせまられていることは、衆知の通りである。

本研究は、最終的にはSiプレーナ技術に匹敵するGaAsプレーナ技術開発のために、界面準位密度の十分低く、絶縁性、Dopingガスに対するマスク性が良く、耐熱性のある絶縁膜をGaAs上に形成することにある。Si上への絶縁膜形成に関する研究は、GaAs上への絶縁膜形成と比較検討する意味あいで行なうためのものである。

文献

- 1) J. Lilienfeld, 米国特許 1745175 (1930).
- 2) W. Shockley and G.L. Pearson, Phys. Rev. 74 232 (1948).
- 3) Bardeen and Brattain, Phys. Rev. 74 230 (1948).
- 4) W. Shockley, Bell System Tech. J. 28 435 (1949).
- 5) D. Kahng and M.M. Atalla, IRE, SSDRC (1960).
- 6) A. Waxman and K.H. Zaininger, IEDM (1968). Abs. 3.7.
- 7) M.J. Grieco, F.L. Worthing and B. Schwartz, J. Electrochem. Soc. 115 525 (1968).
- 8) 西松, 徳山, Proc. 1st Conf. Solid State Devices 125 (1969).
- 9) D.R. Kerr, J.S. Logan, P.J. Burkhardt, and W.A. Pliskin, IBM. J. 8 376 (1964).
- 10) T. Ito, T. Nozaki, H. Arakawa, and M. Shinoda, Appl. Phys. Lett. 32(5) 330 (1978).
- 11) T. Ito, S. Hijiya, T. Nozaki, H. Arakawa, M. Shinoda, and Y. Fukukawa, J. Electrochem. Soc. 125 448 (1978).
- 12) A.K. Sinha, H.J. Levinstein, T.E. Smith, G. Quintana, and S.E. Haszko, J. Electrochem. Soc. 125 601 (1978).
- 13) R.S. Rosler, W.C. Benzing, and J. Baldo, Solid State Technology June 45 (1976).
- 14) 菅野, 真空 19, 90 (1976).
- 15) F. Koshiga and T. Sugana, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 17-1 465 (1977).
- 16) 越賀他 1977年秋期応用物理学会講演予稿集 p. 161.
- 17) H. Hasegawa, K.E. Forward, and H.L. Hartnagel, Appl. Phys. Lett. 26 567 (1975).
- 18) H. Hasegawa, T. Sawada, J. Vac. Sci. Technol. 16 1478 (1979).

- 19) M. Hirose, S. Yokoyama, and Y. Osaka, *phys. stat. sol.*
(a) 42, 483 (1977).
- 20) W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, and I
Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16 1422 (1979).

第2章 MIS構造に関する主要な理論

§ 2.1 MIS構造の容量-電圧特性及びコンダクタンス-電圧特性

§ 2.1.1 MIS構造の容量-電圧特性

MIS構造は Fig. 2-1 に示すように半導体と金属で絶縁膜をはさんだ構造をしている。金属ゲートに印加する電圧を変化させると半導体表面に電荷が誘起される。このために表面伝導度がゲート電圧によって変調されることになる。MIS形FET (Fig. 2-2) はこの事を動作原理としている。ここではp形半導体基板上的MIS構造の容量-電圧特性について考察する。

Fig. 2-3 はMIS構造のゲートに正バイアス電圧を印加した場合のエネルギーダイヤグラムを示している。図で $\psi(x)$ は半導体中の静電ポテンシャルで、下向きにバンドが曲がるとき符号を正とする。 $\psi(0) = \psi_s$ を表面ポテンシャルと言う。半導体表面層での電子、正孔濃度はそれぞれ次式で表わされる。

$$n_p = n_{p0} e^{\frac{q\psi}{kT}} = n_{p0} e^{\beta\psi} \quad (2-1)$$

$$p_p = p_{p0} e^{-\frac{q\psi}{kT}} = p_{p0} e^{-\beta\psi} \quad (2-2)$$

ここで、 $\beta = q/kT$, n_{p0} , p_{p0} は、

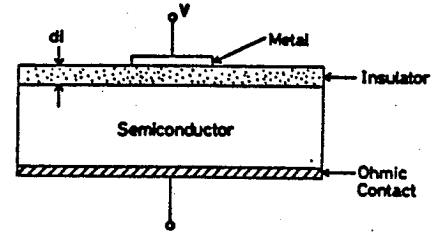


Fig. 2-1

Fig. 2-1 MIS structure

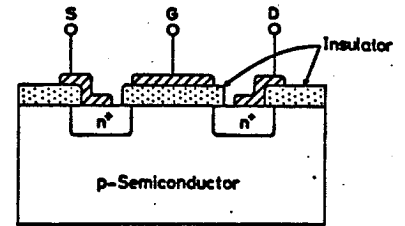


Fig. 2-2

Fig. 2-2 MIS FET

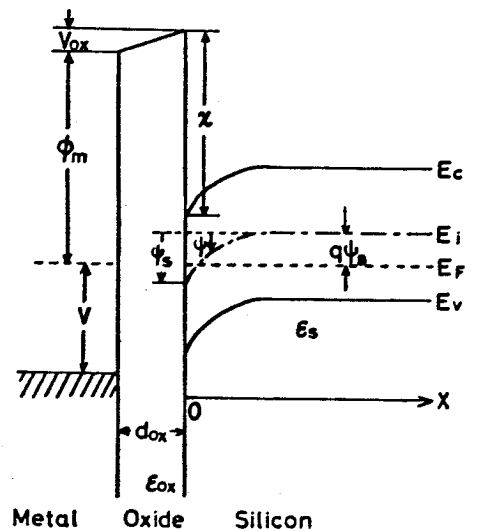


Fig. 2-3 Energy band diagram of a p-MOS structure

d_{ox} =oxide thickness, V_{ox} =potential drop in oxide, ψ_s =surface potential of semiconductor, E_i =intrinsic Fermi level in semiconductor, E_F =Fermi level in semiconductor, ϕ_m =work function of metal, χ =electron affinity of semiconductor, ϵ_{ox} =dielectric constant of oxide, and ϵ_s =dielectric constant of semiconductor.

それぞれ p 形半導体中の平衡電子濃度, 平衡正孔濃度である。
半導体表面層の空間電荷密度 $\rho(x)$ は次式で与えられる。

$$\rho(x) = q(N_D - N_A + P_p - n_p) \quad (2-3)$$

ただし、 N_D, N_A はそれぞれ半導体中のイオン化ドナー及アクセプター濃度, q は電子電荷である。 $\psi(x)$ は次に示すポアソンの方程式により、決まる。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (2-4)$$

ここで ϵ_s は半導体の静電的誘電率である。(2-4) 式を解く境界条件として、半導体バルク中では $\rho(x) = 0$ 即ち $N_D - N_A = n_{p0} - P_{p0}$ を用いる。又 $\int f\left(\frac{d\psi}{dx}\right) \cdot \frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) dx = \int f\left(\frac{d\psi}{dx}\right) d\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$ (f は $\frac{d\psi}{dx}$ の任意の関数) に注意し、(2-4) 式の両辺に $\frac{d\psi}{dx}$ を乗じた後、積分すると、

$$E = -\frac{d\psi}{dx} = \pm \frac{2kT}{qL_D} \cdot F\left(\beta\psi, \frac{n_{p0}}{P_{p0}}\right) \quad (2-5)$$

となる。ここで

$$L_D = \left(\frac{2\epsilon_s}{qP_{p0}\beta}\right)^{1/2} \quad (\text{Debye length と呼ぶ}) \quad (2-6)$$

$$F\left(\beta\psi, \frac{n_{p0}}{P_{p0}}\right) = \left[\left(e^{-\beta\psi} + \beta\psi - 1 \right) + \frac{n_{p0}}{P_{p0}} \left(e^{\beta\psi} - \beta\psi - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2-7)$$

(2-5) 式において $\psi > 0$ のとき正号を, $\psi < 0$ のとき負号をとるものとする。半導体表面での電荷の総量 Q_s は、ガウスの法則より、表面での電界を E_s として (2-5) 式を用いると次のようになる。

$$Q_s = -\epsilon_s E_s = \mp \frac{2\epsilon_s kT}{q L_D} F\left(\beta\psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right) \quad (2-7)$$

従、 τ 半導体の空間電荷領域の容量 C_D は次の式で与えられる。

$$C_D = \left| \frac{dQ_s}{d\psi_s} \right| = \frac{\epsilon_s}{L_D} \cdot \frac{\left| 1 - e^{-\beta\psi_s} + \frac{n_{p0}}{p_{p0}} (e^{\beta\psi_s} - 1) \right|}{F\left(\beta\psi_s, \frac{n_{p0}}{p_{p0}}\right)} \quad (2-8)$$

MIS 構造における 2 端子容量 C は、空間電荷容量 C_D と絶縁膜による容量 C_i の直列接続で与えられる。すなわち、

$$C = \frac{C_i C_D}{C_i + C_D} \quad (2-9)$$

$$C_i = \frac{\epsilon_i}{d_i} \quad (2-10)$$

ここで、 ϵ_i , d_i , はそれぞれ絶縁膜の誘電率, 膜厚である。

次にゲートバイアス電圧 V と 2 端子容量 C との関係を求めるために、まず最初に Q_s と ψ_s の関係, 引き続き V と ψ_s の関係について論ずる。

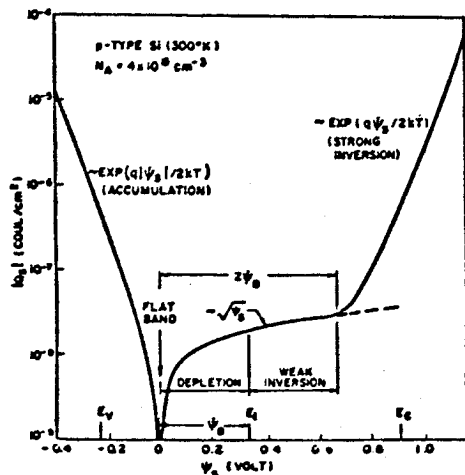


Fig. 2-4 Variation of surface charge density as a function of surface potential.

Fig. 2-4 は Q_s と ψ_s の関係を数値計算した例を示す。この図から $Q_s(\psi_s)$ に 5 つの領域が現われることがわかる。それに伴って $C_D(\psi_s)$ の関数形も変化する。

(1) Accumulation領域 ($\psi_s < 0$)

半導体表面に多数キャリアが蓄積している。

$p_{p0} \gg n_{p0}$,

$e^{-\beta\psi_s} \gg (\beta\psi_s - 1)$ に注意すると

(2-7), (2-8), (2-9) 式は、

$$Q_s \cong \frac{2 \epsilon_s kT}{q L_D} \cdot e^{\frac{q|\psi_s|}{2kT}} \quad (2-11)$$

$$C_D \cong \frac{\epsilon_s}{L_D} \cdot e^{-\frac{q\psi_s}{2kT}} \gg C_i \quad (2-12)$$

$$C \cong C_i \quad (2-13)$$

(2) Flat band 条件 ($\psi_s = 0$)

$$Q_s = 0$$

$$C_D = \frac{\sqrt{2} \epsilon_s}{L_D}$$

$$C = \frac{\epsilon_i}{d_i + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_s} \right) L_D} = C_{FB} \text{ (flat band 容量)}$$

(2-14)

(3) Depletion 領域 ($0 < \psi_s < \psi_B$)

半導体表面の多数キャリアが欠乏し、空乏層が形成される。($q\psi_B$ はバルクのフェルミレベル E_F と真性空孔準位 E_i のエネルギー差である) この領域では、 $p_{p_0} = n_i e^{\beta\psi_B}$ (n_i は真性キャリア濃度), $(n_{p_0}/p_{p_0}) \cdot e^{\beta\psi_s} \ll 1$ に注意し、(2-7)式から

$$Q_s \cong -\frac{2 \epsilon_s}{L_D} \left(\frac{kT}{q} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\psi_s - \frac{kT}{q}}$$

$$C_D \cong \frac{\epsilon_s}{L_D} \left(\frac{kT}{q} \right)^{1/2} \left(\psi_s - \frac{kT}{q} \right)^{-1/2} \ll C_i$$

$$C \cong C_D$$

(2-15)

(4) Weak inversion 領域 ($\psi_B < \psi_s < 2\psi_B$)

半導体表面の伝導形はわずかに反転し、表面層に少数キャリアが蓄積し始める。この場合の Q_s も (2-15) 式と同一であるが、

$\psi_s \cong 2\psi_B$ では $\frac{n_{p0}}{p_{p0}} e^{2q\psi_B} \cong 1$ ($\because p_{p0} n_{p0} = n_i^2$) となり (2-15) 式の近似は正確には成り立たなくなる。しかし半定量的には (2-15) 式と同一と考えればよい。

(5) Strong inversion 領域 ($\psi_s > 2\psi_B$)

半導体表面は強く n 形に反転し、(2-7) 式の F は $\frac{n_{p0}}{p_{p0}} e^{q\psi_s}$ が支配的となる。

$$\left. \begin{aligned} Q_s &\cong -\frac{2\epsilon_s kT}{qL_D} \left(\frac{n_{p0}}{n_i}\right) \cdot e^{\frac{q\psi_s}{2kT}} \\ C_D &\cong \frac{\epsilon_s}{L_D} \left(\frac{n_{p0}}{n_i}\right) \cdot e^{\frac{q\psi_s}{2kT}} \gg C_i \\ C &\cong C_i \end{aligned} \right\} (2-16)$$

但し C_D は専ら反転層中の少数キャリアに基づいて現われる容量であり $C_D \gg C_i$ の関係は ψ_s の微小変化に Q_s が追従できる超低周波帯でのみ成立する。高周波領域では空乏層中のイオン化アクセプタに依る容量だけが C_D に寄与するので (2-15) 式と同じく

$$C_D \cong \left(\frac{qNA\epsilon_s}{2}\right)^{1/2} \left(\psi_s - \frac{kT}{q}\right)^{1/2} \ll C_i$$

それ故 strong inversion 領域での 2 端子容量 C は

$$C \cong \begin{cases} C_i & (\text{low freq.}) \\ \left(\frac{qNA\epsilon_s}{2}\right)^{1/2} \left(\psi_s - \frac{kT}{q}\right)^{1/2} & (\text{high freq.}) \end{cases} (2-17)$$

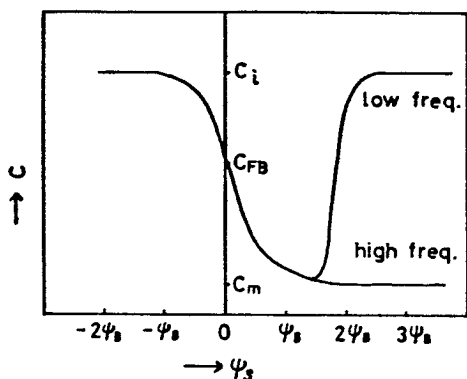


Fig. 2-5 Variation of capacitance of MOS diode as a function of surface potential (C_{FB} =flat band capacitance, and C_i =insulator capacitance).

以上をまとめるとMIS構造の容量と ψ_s の関係は Fig. 2-5 のようになる。

次に印加バイアス V と ψ_s の関係は

$$V = V_i + \psi_s \quad (2-18)$$

ここで V_i は絶縁膜にかかる電圧である。絶縁膜のバルク中に電荷が存在しなければ

$$V_i = \frac{Q_s(\psi_s)}{C_i} \quad (2-19)$$

であるから (2-18) 式より

$$V = \frac{Q_s(\psi_s)}{C_i} + \psi_s \quad (2-20)$$

$Q_s(\psi_s)$ の関数形は (2-7) 式によって与えられているので (2-20) 式より ψ_s と V の関係が得られる。結果として得られる V と C の関係を

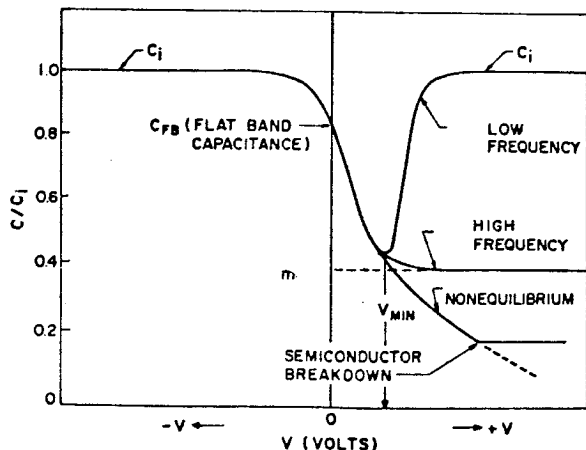


Fig. 2-6 C-V characteristics of an MIS structure.

Fig. 2-6 に示す。strong inversion領域では印加バイアスの増加分は、大部分反転層内の少数キャリア濃度の増大に費やされ ψ_s は $2\psi_B$ を越えると殆ど増加しなくなる。従って空乏層の中 W_m を $\psi_s \cong 2\psi_B$ で最大値 W_m をとり、(2-17) 式から

$$\frac{\epsilon_s}{W_m} \cong \left(\frac{qNA\epsilon_s}{2} \right)^{1/2} (2\psi_B)^{-1/2} = C_m \quad (2-21)$$

一方MIS構造にパルス電圧を印加した場合には、反転層は形成されず、バイアス電圧の増大と共に空乏層の中 W は W_m を越えて広がる。このときの容量-電圧特性をFig. 2.6に示す。(NON-EQUILIBRIUM) バイアス電圧がある値を越えると、半導体が絶縁破壊をおこし容量は一定となる。

§ 2.1.2 表面準位が存在するときの容量及びコンダクタンス

厚い絶縁膜を持つMIS構造のコンダクタンスは、表面準位が存在しなければ、膜のリーク電流に対応した値を示す。電子のトンネルが可能なほど薄い膜の場合には、さらにトンネルコンダクタンスが付け加えられる。ここでは、膜のリーク電流及び電子のトンネルは無視し、表面準位を介する電荷の充放電によって生じるコンダクタンス成分及び容量成分について考察し、MIS構造の等価回路を導く。

印加バイアス V において、誘起される全電荷密度 Q_T は、

$$Q_T = Q_s + Q_{ss} + Q_f \quad (2-22)$$

で与えられる。ここに Q_s は§ 2.1.1で述べた半導体表面層の空間電荷密度、 Q_{ss} は表面準位の電荷密度、 Q_f は絶縁膜中の固定電荷密度である。DCバイアスに、微小交流電圧を重畳したときの、AC電流 $i_T(t)$ は、(2-22)式を微分して得られる。

$$i_T(t) = i_s(t) + i_{ss}(t) \quad (2-23)$$

$i_s(t)$ は

$$i_s(t) = \left(\frac{dQ_s}{d\psi_s} \right) \left(\frac{d\psi_s}{dt} \right) \quad (2-24)$$

と書ける。 $\psi_s(t) = \psi_{s0} + \delta\psi_s$, $\delta\psi_s = a e^{j\omega t}$ とおくと $C_D = \frac{dQ_s}{d\psi_s}$ であるから、

$$i_s(t) = j\omega C_D \delta\psi_s \quad (2-25)$$

となる。一方、表面準位によるアドミッタンスを Y_s とすると、 $i_{ss}(t)$ は、

$$i_{ss}(t) = Y_s \delta\psi_s \quad (2-26)$$

故に

$$i_T(t) = (j\omega C_D + Y_s) \delta\psi_s \quad (2-27)$$

となる。

印加電圧 V は、半導体と絶縁膜とに分圧され、

$$V = \psi_s(t) + \frac{Q_T}{C_i} = V_0 + \delta V \quad (2-28)$$

ここで $\delta V = b e^{j\omega t}$ に注意して、上式を微分し (2-27) 式を用いると、

$$\delta V = i_T(t) \cdot \left(\frac{1}{j\omega C_i} + \frac{1}{j\omega C_D + Y_s} \right) \quad (2-29)$$

となる。

表面準位のアドミッタンスを求める方法には、Shockley-Read のモデル²⁾ とトネリングモデル³⁾ があるが、ここでは前者について論ずる。

単一の表面準位を仮定し、多数キャリアの捕獲、放出過程が電流を制限するとすれば、 n 形半導体における捕獲率 $R(t)$ 及び放出率 $G(t)$ は、

$$R(t) = N_{ss} C_n [1 - f(t)] n_s(t) \quad (2-30)$$

$$G(t) = N_{ss} e_n f(t) \quad (2-31)$$

ここで、 N_{ss} は表面準位密度、 C_n は電子の捕獲確率、 e_n は電子の放出確率、 $f(t)$ はフェルミ分布関数、 $n_s(t)$ は半導体表面の電子濃度である。

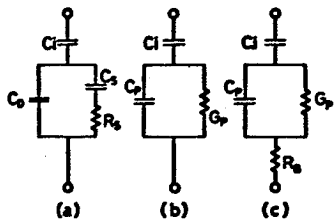
表面準位を介する電流密度は、

$$i_{ss}(t) = q N_{ss} \{ C_n [1 - f(t)] n_s(t) - e_n f(t) \} \quad (2-32)$$

となる。いま $f(t) = f_0 + \delta f$, $n_s(t) = n_{s0} + \delta n_s$ として小信号近似を用いると、(Appendix参照)

$$i_{ss}(t) = j\omega \frac{q^2}{kT} \cdot \frac{N_{ss} f_0 (1 - f_0)}{1 + j\omega \frac{f_0}{C_n n_{s0}}} \cdot \delta \psi_s \quad (2-33)$$

従って、 Y_s は $C_s = q^2 N_{ss} f_0 (1 - f_0) / kT$, $\tau = f_0 / (C_n n_{s0}) \equiv R_s C_s$ の直列RC回路のアドミタンスである。MIS構造の等価回路は(2-29), (2-33)式より、Fig. 2-6 (a) 又は (b) のように書ける。



$$Y_s = \frac{C_s \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + j\omega \frac{C_s}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

(2-34)

であるから、Fig. 2-6 (b) の C_p 及び G_p は次式となる。

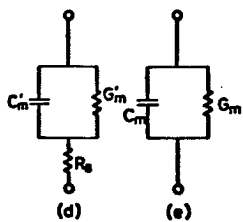


Fig. 2-6

Equivalent circuits of an MIS structure.

$$C_p = C_D + \frac{C_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-35)$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_s \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-36)$$

表面準位が、禁止帯内に連続的に分布している場合には、(2-33)式を積分することにより、

$$Y_{ss} = j\omega \frac{q^2}{kT} \int \frac{N_{ss} f_0 (1 - f_0)}{(1 + j\omega \frac{f_0}{C_n n_{s0}})} dE \quad (2-37)$$

N_{ss} 及び C_n が kT 程度のエネルギー変化に対して大きくは変らないとすれば、

$$Y_{ss} = \frac{q N_{ss}}{2\tau_m} \ln(1 + \omega^2 \tau_m^2) + j \frac{q N_{ss}}{\tau_m} \tan^{-1}(\omega \tau_m) \quad (2-38)$$

を得る。ここに時定数 $\tau_m = 1/C_n n_{s0}$ とする。

$$C_n = \sigma_n \langle v \rangle_t$$

$$n_{s0} = N_D e^{\frac{q\psi_s}{kT}}$$

であるから

$$\tau_m = \frac{1}{\sigma_n \langle v \rangle_t} \cdot e^{-\frac{q\psi_s}{kT}} \quad (2-39)$$

となる。ここに $\langle v \rangle_t$ は電子の熱速度、 σ_n は電子の捕獲断面積である。したがって

$$C_p = C_D + \frac{q N_{ss}}{w \tau_m} \tan^{-1} (w \tau_m) \quad (2-40)$$

$$\frac{G_p}{w} = \frac{q N_{ss}}{2w \tau_m} \ln (1 + w^2 \tau_m^2) \quad (2-41)$$

となる。結局MIS構造の容量，コンダクタンスには、表面準位による周波数分散が顕著に現われる。なお以上の議論はp形半導体の場合にも同様に展開される。MIS構造の等価回路は、半導体基板の抵抗を考慮すると Fig. 2-6 (c) のようになる。

§ 2.2 表面準位密度の計算法

実際に我々が測定できるMIS構造の電氣的諸量は、Fig. 2-6 (e) に示す並列容量及び並列コンダクタンスである。いま、絶縁膜が十分厚く、トンネル電流が無視できる場合を考える。測定量 C_m , G_m と Fig. 2-6 (b) の C_p , G_p との関係は次のようにして求まる。まず R_B の効果を取り除き Fig. 2-6 (d) の C_m' , G_m' を求める。このときの式は、

$$C_m'(V, w) = C_m / [(1 - G_m R_B)^2 + w^2 C_m^2 R_B^2] \quad (2-42)$$

$$G_m'(V, w) = [G_m (1 - G_m R_B) - w^2 C_m^2 R_B] / [(1 - G_m R_B)^2 + w^2 C_m^2 R_B^2] \quad (2-43)$$

次に Fig. 2-6 (b) と (d) より

$$C_p = \left(\frac{C_i^2 G_p}{G_m'} - \frac{G_p^2}{w^2} \right)^{1/2} - C_i \quad (2-44)$$

$$G_p = \frac{\omega^2 C_i^2 G_m'}{\{\omega(C_i - C_m')\}^2 + G_m'^2} \quad (2-45)$$

従って C_p , G_p は測定値から直ちに計算できる。測定周波数が低く $\omega \tau \ll 1$ ならば (2-35) 式より

$$C_s = C_p - C_D \quad (2-46)$$

$$C_s = q N_{ss} \quad (2-47)$$

として表面準位密度が求まる。ここで C_D は (2-8) 式から求まる。また (2-36) 式より G_p/ω を周波数 ω の関数として plot すると $\omega \tau = 1$ で最大値となる。このとき $G_p/\omega = q N_{ss}/2$ となる。従って表面準位密度及び時定数 τ が求まる。表面準位が gap 内に連続して分布している場合には (2-40) 及び (2-41) 式を用いて N_{ss} を求めることができる。コンダクタンスを利用して表面準位密度を求める方法をコンダクタンス法と呼んでいる。

ここまでの議論で、ゲート印加バイアス V の関数として表面準位密度分布が決定される。従って gap 内の表面準位密度分布を求めるためには、表面ポテンシャル ψ_s と印加電圧 V の関係を求めねばならない。この方法には、表面準位が完全に応答できる低周波容量を用いる方法と、表面準位が完全に応答できない高周波容量を用いる方法とがある。

(I) 低周波容量を用いた $\psi_s - V$ 決定法

(2-28) 式より、 $dV = \frac{C_m}{C_i} dV + d\psi_s$ だから、

$$\psi_s(V_B) - \psi_s(0) = \int_0^{V_B} \left(1 - \frac{C_m^{eq}}{C_i}\right) dV \quad (2-48)$$

これより、バイアス V_B に対する $\{\psi_s(V_B) - \psi_s(0)\}$ が決定される。
 C_m^{eq} は表面準位が十分に答するような低周波で測定した容量を表わす。
 $\psi_s(0)$ は 0 バイアスにおける半導体表面のバンドの曲りである。
 $\psi_s(0)$ を求めるには次のようにする。(2-44) 式より C_p が V の関数として求まる。
 (2-48) 式より得られる $\{\psi_s(V_B) - \psi_s(0)\}$ に対して、 C_p を plot することができる。
 次に (2-8) 式より求まる C_D を ψ_s の関数として同一のグラフ上に書く。
 2つの曲線が、accumulation及び weak inversion 領域で重なるように、 C_p の曲線を ψ_s 軸に沿って ψ_{sm} だけ平行移動する。
 $\psi_{sm} = \psi_s(0)$ であるから、バイアス V と ψ_s の関係が確定する。
 これより $C_s(\psi_s) = C_p(\psi_s) - C_D(\psi_s)$ が求まる。
 また ψ_s と対応する gap 内のエネルギーは次式で与えられる。

$$E - E_V = E_g - \phi_n + \psi_s \quad (\text{n 形}) \quad (2-49)$$

$$E - E_V = \phi_p + \psi_s \quad (\text{p 形}) \quad (2-50)$$

ここに E_g は半導体の禁止帯巾、 ϕ_n , ϕ_p は伝導帯、価電子帯より測ったエネルギーを表わし。

$$\phi_n = (kT/q) \ln(N_c/N_D) \quad (2-51)$$

$$\phi_p = (kT/q) \ln(N_v/N_A) \quad (2-52)$$

である。ただし、 N_c , N_v は伝導帯、価電子帯の有効状態密度、 N_D , N_A はドナー、アクセプタ濃度である。
 不純物濃度 N_i ($i = D, A$) は inversion 領域の容量測定から (2-17) 式を用いて

$$N_i = \frac{2}{q \epsilon_s} \left(\frac{d\bar{C}^{-2}}{dV} \cdot \frac{dV}{d\psi_s} \right)^{-1} \approx \frac{2}{q \epsilon_s} \cdot \left(\frac{d\bar{C}^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (2-53)$$

(II) 高周波容量を用いた $\psi_s - V$ 決定法

測定周波数が十分高く、表面準位の応答がないとすると、高周波容量から求めた C_D は (2-8) 式に示した C_0 に一致するはずである。この式を用いて、 C_D から ψ_s を逆算することができる。この場合、表面準位は、直流的な電圧分布を変えるだけである。このため高周波容量の電圧に対する変化は、表面準位のなりとぎに比べて、なだらかになる。この方法によって ψ_s を求め、表面準位密度は、低周波容量と高周波容量の差から求める方法を Terman 法⁴⁾ と呼んでいる。

表面準位密度分布を求める方法には、この他に温度変化によるフェルミレベルの変化のため、表面準位の荷電状態が変化することを用いた Gray Brown 法⁵⁾ がある。この方法は特にバンド端での分布を求めるのに有効である。

Appendix

(2-33) 式の導出を行なう。 $i_{ss}(t)$ は又次のように書ける。

$$i_{ss}(t) = q N_{ss} \frac{df}{dt} \quad (A-2-1)$$

(2-32) 式より

$$\frac{df}{dt} = C_n (1 - f_0) \delta n_s - C_n n_{s0} \frac{\delta f}{f_0} \quad (A-2-2)$$

フェルミ関数の小信号変化を交流変化と仮定し、

$$f(t) = f_0 + \delta f \quad (A-2-3)$$

$$\delta f = f_m \exp(j\omega t) \quad (A-2-4)$$

従って

$$\frac{df}{dt} = j\omega \delta f \quad (\text{A-2-5})$$

(A-2-5) 式を (A-2-2) 式に代入し, δf について解くと

$$\delta f = \frac{f_0 (1-f_0) \delta n_s}{n_{s0} \left(1 + \frac{j\omega f_0}{C_n n_{s0}} \right)} \quad (\text{A-2-6})$$

詳細平衡の条件より

$$q N_{ss} C_n (1-f_0) n_{s0} = q e_n N_{sc} f_0 \quad (\text{A-2-7})$$

従って $e_n = C_n n_{s0} (1-f_0) / f_0 \quad (\text{A-2-8})$

(A-2-3) 及び (A-2-8) 式を (2-32) 式に代入すると、

$$i_{ss}(t) = q N_{ss} C_n \left[(1-f_0) \delta n_s - n_{s0} \frac{\delta f}{f_0} \right] \quad (\text{A-2-9})$$

(A-2-6) 式を (A-2-9) 式に代入して、

$$i_{ss}(t) = \frac{j\omega q N_{ss} f_0 (1-f_0)}{1 + \frac{j\omega f_0}{C_n n_{s0}}} \cdot \frac{\delta n_s}{n_{s0}} \quad (\text{A-2-10})$$

$$n_s = n_i \exp(u_s - u_B) \quad \text{である。ここで } u_s = \frac{q}{kT} \psi_s,$$

$$u_B = \frac{q}{kT} \psi_B \quad \text{である。これより}$$

$$\frac{\partial n_s}{\partial u_s} = n_i \exp(u_s - u_B)$$

$$\delta n_s = n_i \exp(u_s - u_B) \cdot \delta u_s \quad \text{となる。}$$

これを)

$$\frac{\delta n_s}{n_{s_0}} = \frac{n_i \exp(u_s - u_B) \cdot \delta u_s}{n_i \exp(u_s - u_B)} = \delta u_s \quad (\text{A-2-11})$$

(A-2-11) 式を (A-2-10) 式に代入すると (2-33) 式が得られる。

- 1) C.G.B. Garret and W.H. Brattain, Phys. Rev. 99 376 (1955)
- 2) E.H. Nicollian and A. Goetzberger, Bell Syst. tech, J. 46
1055 (1967).
- 3) F.P. Heimann and G. Warfield, IEEE Trans. Electron Devices
ED-12, 1967 (1965).
- 4) L.M. Terman, Solid State Electron., 5, 285 (1962).
- 5) P.V. Gray and D.M. Brown, Appl. Phys. Lett. 8, 31 (1966).

第3章 Al_2O_3 膜を絶縁膜に持つ GaAs MIS 構造

§ 3.1 緒言

これまで、GaAs 表面の保護、或いは GaAs MISFET などの active デバイスへの応用のために、いくつかの GaAs/絶縁膜系の研究がなされてきた。¹⁻¹⁰⁾ これらの中には、陽極酸化^{4,5,7)}、プラズマ酸化^{3,8)} による native oxide を形成する方法、CVD⁹⁾ (Chemical Vapor Deposition) 法やスパッタリング¹⁰⁾ による絶縁膜の被着法などがある。GaAs の native oxide の場合、GaAs と oxide の境界は、酸化中に結晶内部に進入しゆく。しかし GaAs は、Si とは異なり二元系で、Ga と As の酸化速度が異なること、及び As の酸化物の蒸気圧が高いことなどによって、GaAs/native oxide 界面の化学量論的な整合は得られにくい。又、As の酸化物が抜けただけの場合には、あとに残る Ga_2O_3 がもとの GaAs に比べて体積が収縮するため、緻密な酸化膜とならず問題が多い。GaAs 上に絶縁膜を被着する方法は、良い絶縁性を得ようとすれば、高温で行なわねばならぬことが多い。その結果、GaAs 表面から As が蒸発して、化学量論的に不整合 (non-stoichiometric) な界面となってしまう。これら、native oxide 又は被着膜を持つ GaAs MIS 構造には、すべてに共通したものがある。それは、

- (1) 特に n-GaAs MIS 特性の accumulation 側に見られる、異常に大きな容量の周波数分散
- (2) p-GaAs MIS 特性において観測される inversion 容量が、基板のキャリア濃度から計算される inversion 容量よりも大きいことである。⁷⁾ これらの結果は、GaAs の band gap 中には、特に midgap から伝導帯にかけて、高濃度に界面準位が分布していることを示唆している。また、このような特徴が、GaAs MIS 構造の製法によらないことは、これらの特性の原因が、絶縁膜の性質よりはむしろ GaAs 表面の固有な特性に帰着できることを示唆している

。この章では、筆者が行なってきたMBD法(Molecular Beam Deposition法)による Al_2O_3 膜を持つGaAs MIS構造の特性、及びその改善について述べる。MBD法による Al_2O_3 膜を用いた理由は、

- (1) Al_2O_3 膜は、GaやAs等のイオンに対して障壁効果が大きく GaAs/ Al_2O_3 界面は、他の絶縁膜を形成した場合に比べて sharp な界面であることが予想されること。(界面の組成が sharp に変化しないことは、直ちにGaとAsの nonstoichiometry につながると考えられる。)
- (2) MBD法によれば、比較的低温($< 100^\circ C$)で Al_2O_3 膜が形成できること。
- (3) MBD法は、高真空中($\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr)で行なうため、汚染(contamination)の影響を受けにくいこと。
- (4) MBD法は、膜厚の制御性が良いこと。

などがあげられる。しかしながら、結果的に見ると次のような欠点があることがわかった。

- (1) Alと O_2 の分子線の反応を用いているが、Alという活性な金属を高温ヒータから一定の蒸着速度で蒸発させることが意外に困難であったこと。
- (2) MBD法を用いた理由として掲げた特長(3)が現実には生かされなかったこと。すなわちAl蒸着用ヒータ及びその周囲の金属から発生する不純ガス、及び真空システムのリークによる不純ガスの総量が、MBD法による Al_2O_3 のdeposition中に真空システムに導入する O_2 ガスの量に対して、一割にも達するのである。蒸着中の圧力が高く、サンプルと蒸着源の距離が、ガス分子の平均自由行程に比べて十分長い時には、ガスを流すことにより、純化が行なわれる。しかし 10^{-5} Torrの真空度では、発生した不純物ガス分子は、直接サンプルの表面に入射する。

筆者は、 Al_2O_3 自体の品質、及び Al_2O_3 /GaAs界面の特性を向上

させるために、紫外線照射を、 Al_2O_3 膜成長中及び Al_2O_3 膜成長前後のフニール時に行なつた。以下、実験方法、結果、考察を述べる。

§ 3.2 Al_2O_3 膜の成長法

筆者が行なつた Al_2O_3 膜成長法は、細別すると次のようになる。

- (1) 基板の加熱、冷却を特に行なわずに Al_2O_3 膜を MBD 法によつて成長させる方法。
- (2) 基板を加熱して、MBD 法によつて Al_2O_3 膜を成長させる方法。
- (3) 基板を冷却しての MBD 法による Al_2O_3 膜成長法。
- (4) 基板を冷却し、かつ UV 光照射を行ないつつ Al_2O_3 膜を成長させる方法。

以上の方法は、すべて Nb 又は Ta 製のヒータを用いて Al を蒸発させているが、もっと安定に Al を蒸発させる目的で次の方法も行なつた。

- (5) 電子ビーム加熱方式による Al の蒸発を用いる方法。

Fig. 3-1 は上記 (1), (2) に用いた Al_2O_3 成長装置を示す。真空チェンバ内を 2×10^{-7} Torr 以下の高真空に排気した後、 $1/8$ in. のステンレスパイプから高純度 O_2 ガスを導入し、 $7 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torr の真空度にすると共に、ヒータ (Nb 又は Ta) を抵抗加熱して Al を蒸発させ、基板上に Al_2O_3 膜を成長させた。蒸着速度は、水晶膜厚計によつてモニタし、ヒータ電圧を手動で control することによつて、蒸着速度をでき得る限り一定に保つた。これは、自動コントロールにするのが望ましい。 Al_2O_3 膜の成長速度は、 $\sim 10 \text{ \AA}/\text{min}$ である。排気系は、排気速度 $40 \text{ l}/\text{sec}$ のイオンポンプと $\sim 2000 \text{ l}/\text{sec}$ の Ti サブリマーションポンプとから成っている。Fig. 3-2 は (4) の成長方法を模式的に示す。

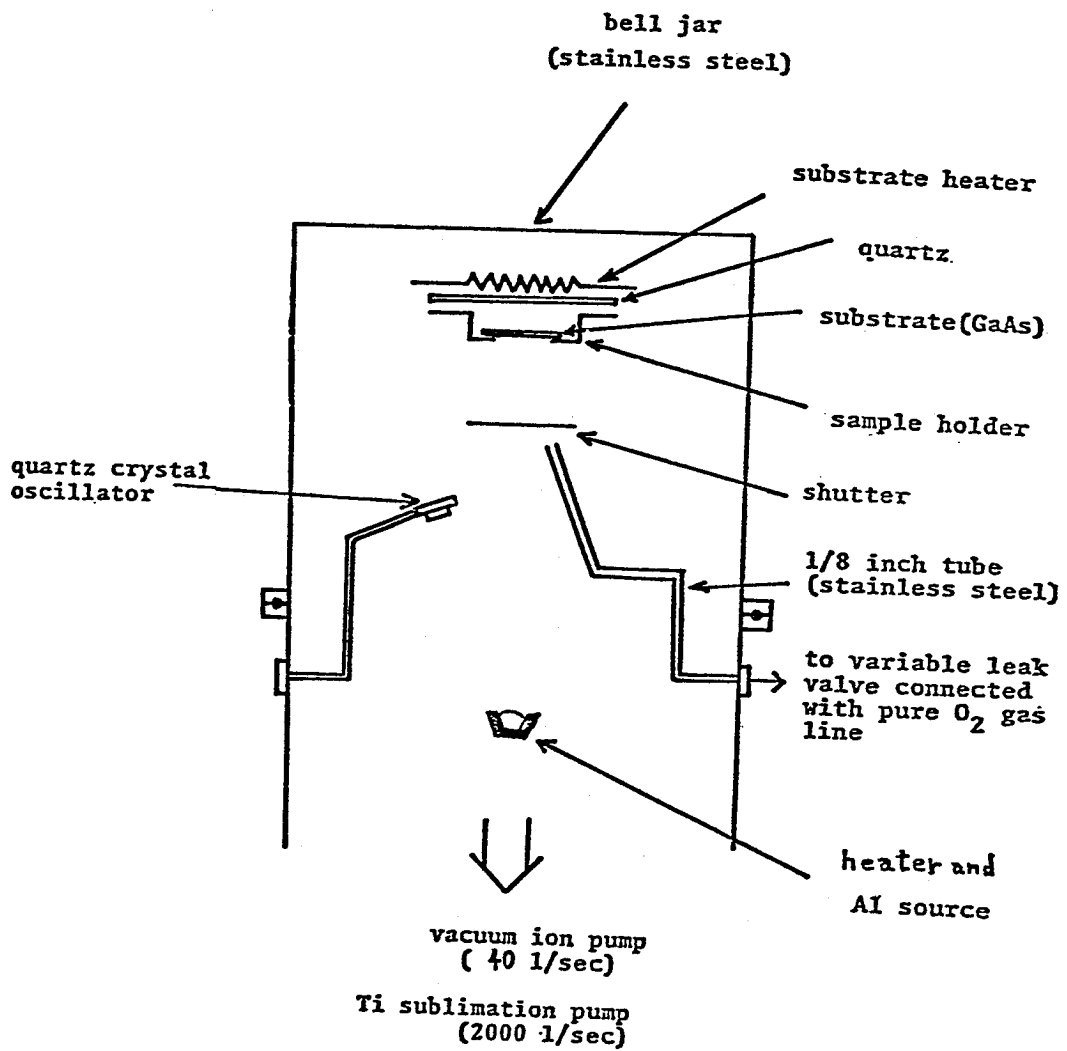


Fig. 3-1 Apparatus for molecular beam deposition of Al₂O₃ films.

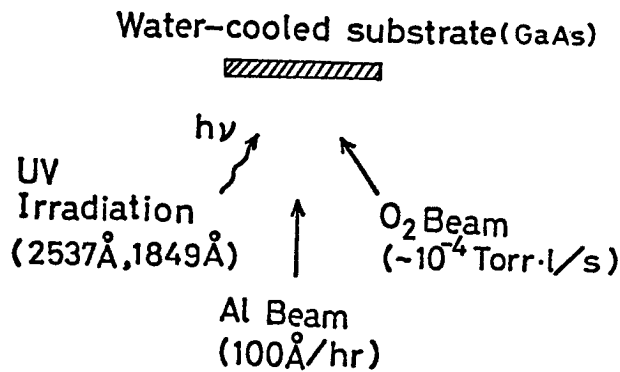


Fig. 3-2 Schematic diagram of an apparatus for growing Al₂O₃ films under UV excitation.

§ 3.3 Al_2O_3 膜の品質評価

Al_2O_3 膜の品質を評価する目的で、Si基板の上に Al_2O_3 膜を成長させて形成したMIS構造について、容量-電圧特性、コンダクタンス-電圧特性、電流-電圧特性(それぞれC-V, G-V, I-V特性と略記する)を調べた。その結果絶縁膜としての第一条件である、絶縁性の良い膜を得る方法は、§ 3.2の(2), (3), (4)の方法であった。この節ではこれらの Al_2O_3 膜についてのみに記す。

まず基板の冷却及び加熱を行わずに得た Al_2O_3 膜の品質について述べる。この方法によつて、 Al_2O_3 膜を成長後、直ちに $300^\circ C$ で1hr. 1気圧の O_2 ガス中でアニールした後、Alゲート電極を蒸着すると良い特性をもつMIS構造が製作できることがわかった。MBD法による Al_2O_3 膜成長中の基板温度は、熱電対で測定した結果、 $100^\circ C$ 以下であった。 Al_2O_3 成長中の基板温度及び、成長後のアニール温度 $300^\circ C$ は、GaAs基板を用いたときでも支障のない温度である。 Al_2O_3 膜厚は水晶膜厚計で測定した。その結果、Si/ Al_2O_3 /界面に 10\AA 程度の SiO_2 膜が存在し¹⁾、又 Al_2O_3 の誘電率が $8\epsilon_0$ として accumulation 容量から計算した Al_2O_3 膜厚とよく一致した

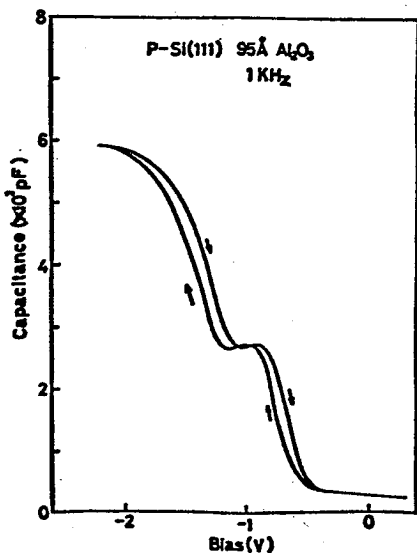


Fig. 3-3 C-V curve for Al/ Al_2O_3 (95 Å)/p-Si(111) structure.

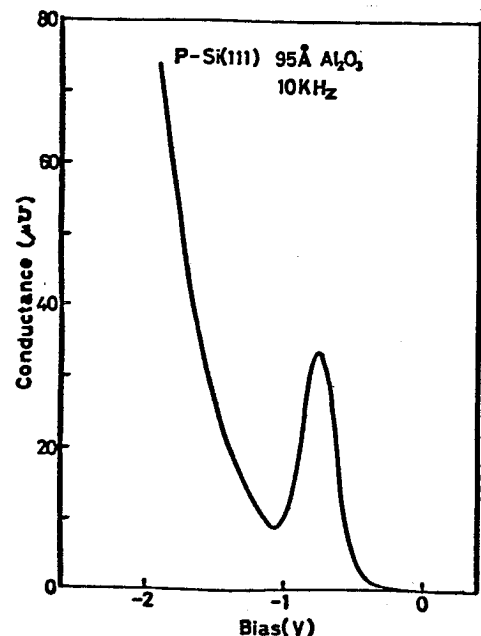


Fig. 3-4 G-V curve for the same sample as shown in Fig. 3-3.

Fig. 3-3 は、Al/Al₂O₃ (95Å)/Al 構造の 1 KHz における C-V 特性である。また Fig. 3-4 は同じサンプルの 10 KHz における G-V 特性である。C-V 特性にみられる若干のヒステリシスは、Al₂O₃ 膜中又は Al₂O₃ / native SiO₂ 界面に存在するトラップによるものと思われる。C-V 及び G-V 特性は、ゲートバイアス、-1V 付近の、表面準位からの寄与のある領域以外では、目立った周波数分散を示さない。Kar-DahTke 法によって求めた表面準位密度分布を Fig. 3-5 に示す。この結果は薄い熱酸化膜をもつ SiMO S のものとよく似ている。¹²⁾ Fig. 3-6 は I-V 特性を示す。より整流

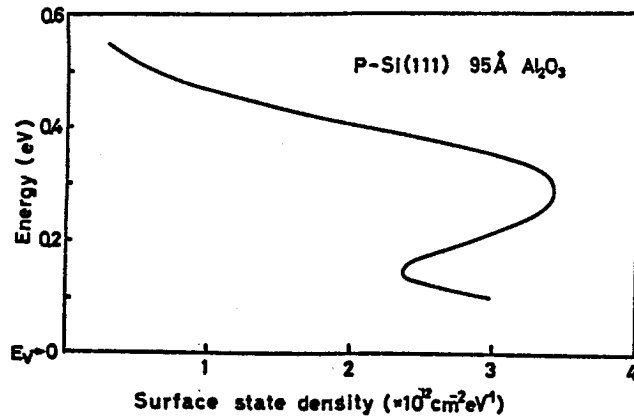


Fig. 3-5 Surface state density distribution of the same sample as shown in Fig. 3-3.

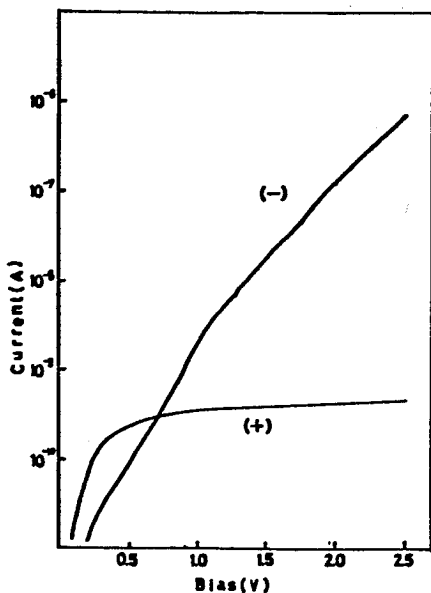


Fig. 3-6 I-V curves for an Al/Al₂O₃ (80 Å)/p-Si(111) structure.

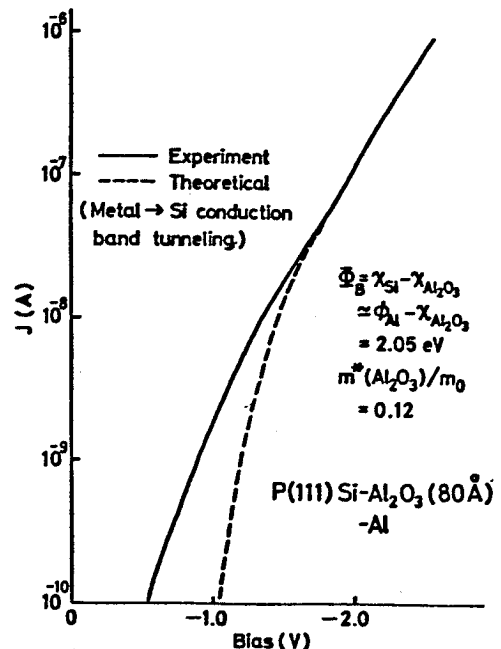


Fig. 3-7 Experimental and theoretical I-V curves for the same sample as shown in Fig. 3-6.

特性を示している。Fig. 3-7 に示すように、順方向電流の測定値と理論値との fitting が、Si の伝導帯の底から Al_2O_3 の伝導帯の底までの障壁高さ 2.05 eV が得られた。¹³⁾

これらの結果から、Si 上の Al_2O_3 膜の品質が良好であることが示された。

次に基板を冷却(水冷)し、かつ UV 光照射を行ないながら成長させた Al_2O_3 膜の品質を Si MIS 構造を用いて調べた結果について述べる。

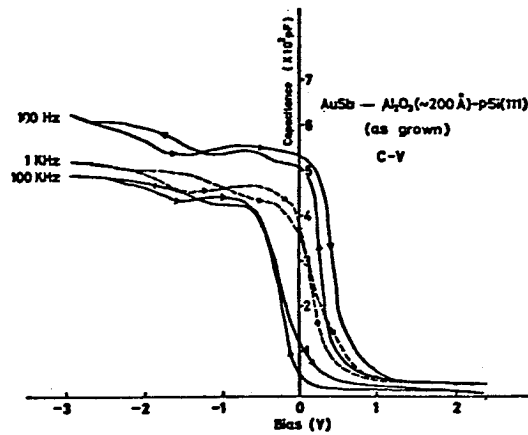


Fig. 3-8 C-V curves for an AuSb/ Al_2O_3 (200 Å)/p-Si (111) Structure.

Fig. 3-8 は水冷、UV 光照射下で成長させた Al_2O_3 膜を持つ Si MIS 構造の as grown の C-V 特性である。accumulation 領域に見られる容量の周波数分散は、この製法独自のものである。この分散は、比較的低温 (250°C) の H_2 アニールで顕著に減少する。(Fig. 3-9)

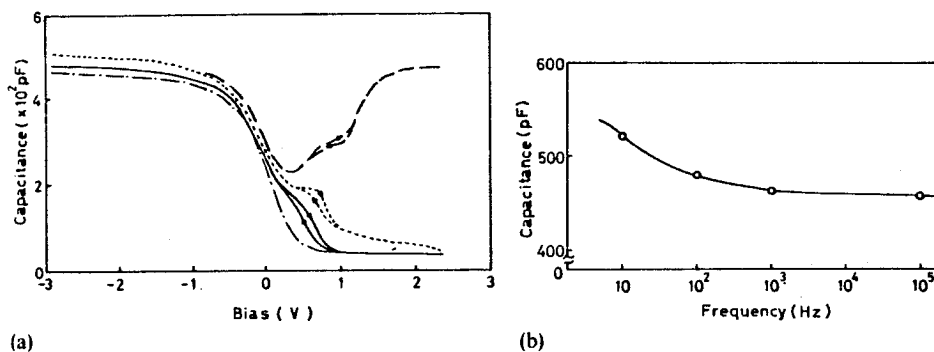


Fig. 3-9 (a) The C-V curves and (b) the frequency dependence of the accumulation capacitance of an Al_2O_3 /p-Si(111) MOS structure: sweep rate, 0.1 V s^{-1} ; —, 10 Hz, illuminated; - - - -, 10 Hz; —, 10^2 Hz; - - - -, 10^3 Hz.

この周波数分散は、UV光照射によって、 Al_2O_3 膜中に何らかの周波数分散を引き起こす変化（例えばAl又は酸素原子のイオン化）が生じたためと考えられる。Fig. 3-10はFig. 3-8, Fig. 3-9

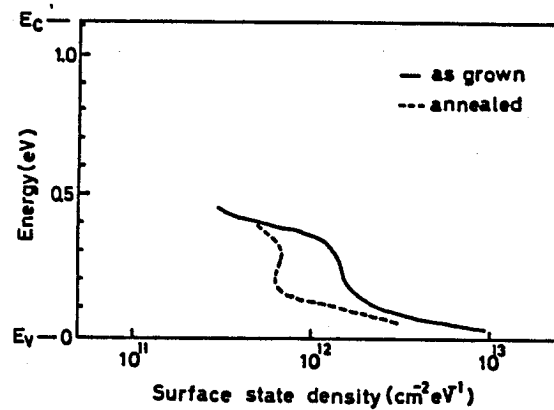


Fig. 3-10 Energy distribution of surface state density for an Al_2O_3/p -Si(111) MOS structure.

に示したC-V特性から、Kar-Dahlke法によって得られた表面準位密度分布を示す。アニールしたサンプルの表面準位密度はas grownのものに比べ $\frac{1}{2}$ ほどに低く、また、冷却及びUV光照射のなりときの表面準位密度（Fig. 3-5）に比べても可成低くなっていることがわかる。すなわち、基板冷却、UV光照射によって高品質の Al_2O_3/Si 界面が得られることがわかった。

UV光照射せず、基板冷却のみの場合には、リーク電流は少ないが膜の絶縁耐圧が低いことがわがっている。

§ 3.4 $Al_2O_3/GaAs$ トンネルMIS構造

この節で述べるGaAs MIS構造に用いた Al_2O_3 膜は、基板を特に加熱を冷却もしない、§ 3.2で述べた(1)の方法によって成長したものである。また Al_2O_3 膜成長後、補助処理として $300^\circ C$, 1 hrの O_2 アニールを行な、その後ゲート付けを行なっている。

Fig. 3-11はn-GaAs(100)/ 24 \AA Al_2O_3/Al 構造のC-V特性の周波数分散を示す。なおGaAs表面のetchingは、Brを溶解し

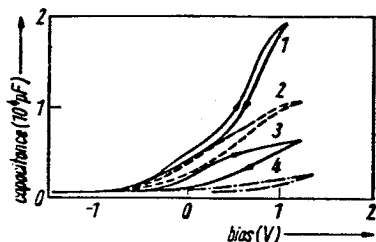


Fig. 3-11

Capacitance-voltage characteristics of a n-GaAs(100)/24 Å Al₂O₃/Al structure at various frequencies: (1) 10 Hz, (2) 100 Hz, (3) 10 kHz, (4) 200 kHz. Al gate diameter 1 mm and carrier concentration $n_0 = 1.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Te-doped); sweep rate: 0.1 V/s

た×タ)ール, 又は $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$ にて行なっている。etchingの違による目立った特性の変化はなかった。1.6 MHzでのC-Vカーブは、200 kHzのそれとほとんど一致するので、ここには示していない。Fig. 3-11に見られるような、C-Vカーブの大きな周波数分散及び大きなヒステリシスは、もっと厚い($\approx 100 \text{ \AA}$) Al_2O_3 膜をもつサンプルについても見られる。 Al_2O_3 膜が、それ自体では著しい周波数分散を持たないことはSi/ Al_2O_3 /Al構造ですでに確認してある。さらに、GaAsの表面層が、 Al_2O_3 蒸着中或いは300°Cのアール中に、損傷を受けることは、その処理温度から考えにくい。従って周波数分散の原因は、GaAs表面にあると考えられる。Fig. 3-12(a)にp-GaAs基板を用いたMIS構造のC-V特性を示す。strong accumulation領域でのC-Vカーブは、この領域ではトンネルコンダクタンスが大きく正確な容量測定が困難なため、示していない。 Al_2O_3 膜の絶縁耐圧は $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 以上である。1.6 MHzのC-Vカーブは、p-GaAsの表面ポテンシャルがn-GaAsのそれと比べ、大変大きく変化していることを示している。n-GaAsと同じく、周波数

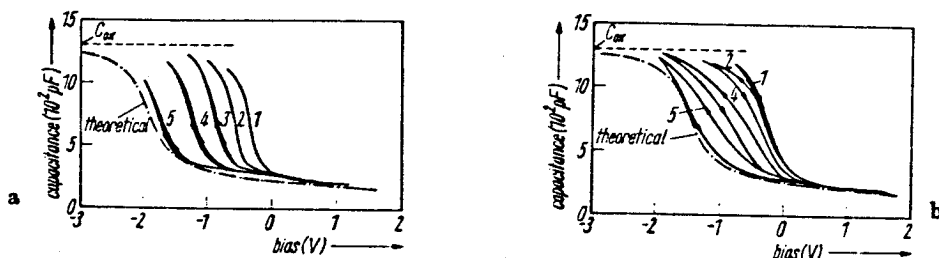
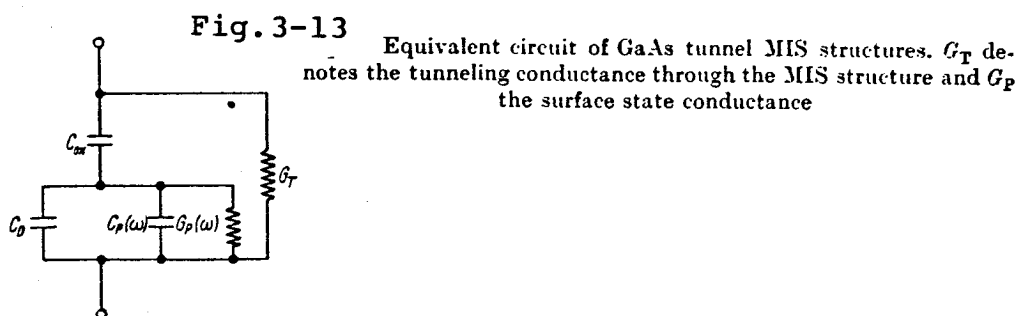


Fig. 3-12 Capacitance-voltage curves: a) As-grown p-GaAs (100)/73 Å Al₂O₃/Al structure. Al gate diameter 0.5 mm and carrier concentration $p_0 = 8.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Zn-doped). b) After hydrogen annealing at 300 °C for 1 h. (1) 100 Hz, (2) 1 kHz, (3) 10 kHz, (4) 100 kHz, (5) 1.6 MHz

分散は依然大きい、 $C-V$ カーブのヒステリシスは小さくなく、ていることがわかる。 H_2 アノール (300°C , 1hr) は、周波数分散を減少させるが、逆にヒステリシスを増大させることがわかる。(Fig. 3-12 (b)) 以上の実験結果より、次のことが考察される。Fig. 3-12 (b) から 16 MHz の $C-V$ カーブが、表面準位が存在しないとして求めた理論カーブに良く一致することがわかる。このことから、 $n\text{-GaAs}$ の 200 kHz の $C-V$ カーブが示すように、 $n\text{-GaAs}$ では表面ポテンシャルがほとんど変化しないのに対して、 $p\text{-GaAs}$ の表面ポテンシャルは広く変化していると思われる。 $C-V$ カーブにみられる大きな周波数分散の原因として、絶縁膜形成中に GaAs 表面に形成される deep trap をあげることがよく行なわれるが³⁾ 今の場合、比較的低温でサンプルを形成しているので、このようなことは考えにくい。筆者の考えでは、 Al_2O_3 成長以前に GaAs 表面に形成される、 GaAs の native oxide ($\approx 15\text{ \AA}$ thick) の存在を考慮すべきである。¹⁴⁾ これらの事実は、表面準位が native oxide / GaAs 界面に局在していることを、強く示唆している。サンプルを熱処理する際には、native oxide は或る程度 Al_2O_3 と反応するが、native oxide / GaAs 界面は、恐らくほとんど変化しないと考えられる。 $n\text{-GaAs}$ MIS 構造の、 $C-V$ 特性の顕著な周波数分散を説明するために、native oxide / GaAs 界面に局在し、エネルギー的には midgap から伝導帯にかけて主に存在する、高濃度の界面準位を考える。もっと定量的な議論を行なうために GaAs トンネル MIS 構造の等価回路を考える。(Fig. 3-13) $C-V$ 特性から、表面準位密度分布を求める。表面準位容量 C_p は、§ 2.1.2 で述べ



たように、欠のような周波数分散を持つ。

$$C_p = \frac{q^2 N_{ss}(\psi_s)}{\omega \tau} \tan^{-1}(\omega \tau) \quad (3-1)$$

ここで ψ_s は GaAs の表面ポテンシャル, N_{ss} は表面準位密度, τ は ψ_s に指数関数的に依存する表面準位の charging time constant である。

- a) 高周波リミット $\omega \tau \gg 1$ では, C_p は空乏層容量 C_D より十分小さくなる。従って 2 端子容量 C は次式で与えられる

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D} \quad (3-2)$$

$$C_D = \left[\frac{q \epsilon_s N}{2(\psi_s - kT/q)} \right]^{1/2} \quad (3-3)$$

ここで C_{ox} は oxide (Al_2O_3) の容量, N は GaAs の不純物濃度, ϵ_s は GaAs の誘電率である。

- b) 低周波リミット $\omega \tau \ll 1$ では,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_p + C_D} \quad (3-4)$$

ここで, $\omega C_{ox} \gg G_p$ を仮定した。Fig. 3-11 に示した高周波容量が、わずかがしかならないことは、1V 以上の正バイアスにおいても、n-GaAs の表面ポテンシャルは depletion 領域に止どまっており、 ψ_s の変化が極わずかであることを示している。この ψ_s に対して $C_p(\omega)$ は低周波で著しく増大している。従って、2 端子容量は、低周波で C_{ox} に近づいていくが、GaAs 表面での多数キャリアの蓄積は起こっていない。

Fig. 3-11 に示したサンプルの表面ポテンシャルを決定するために 200kHz における C_0 を (3-3) 式に fit させて、表面ポテンシャル ψ_s とバイアス V の関係を得た。(Fig. 3-14) 表面準位容量

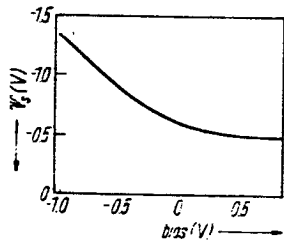


Fig. 3-14

Bias dependence of the surface potential for the sample shown in Fig. 1

C_p は Fig. 3-11 の 10Hz の C-V カーブから (3-4) 式を用いて得られる。このようにして求められた表面準位密度分布を Fig. 3-15 (a) に示す。伝導帯下 0.5 eV から伝導帯にかけて存在する高濃度 (

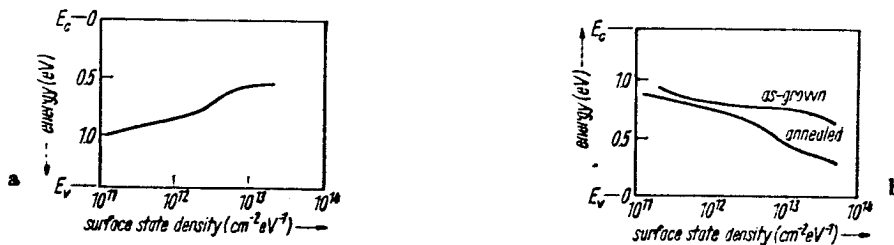
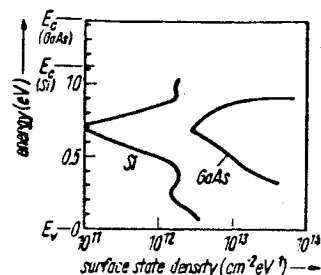


Fig. 3-15 Surface state density distribution: a) the sample in Fig. 1, b) the samples in Fig. 2a and b

$> 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) の表面準位のため、フェルミレベルは pinning され n-GaAs 表面の多数キャリアの蓄積が阻止されると考えられる。この表面準位密度分布は n-GaAs / 陽極酸化膜 / 金属構造について得られた結果とよく似ている。⁵⁾ Fig. 3-15 (b) は p-GaAs について、Fig. 3-12 (a) 及び (b) から同様にして求めた表面準位密度分布である。明らかに H_2O が表面準位密度を減少させていることがわかる。Fig. 3-16 に、今求めた GaAs / Al_2O_3 界面の表面準位密度分布と

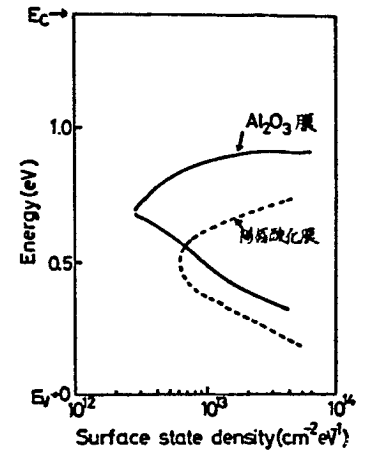
Fig. 3-16 Density-of-state profiles of surface states for Si(111)/ Al_2O_3 and GaAs(100)/ Al_2O_3 interfaces



、Kar-Dahlke 法によって求めた Si/Al₂O₃ 界面の表面準位密度分布を同時に示す。又 Fig. 3-17 は GaAs/Al₂O₃ 界面と GaAs/陽極酸化膜界面の表面準位密度分布を同時に示す。Fig. 3-17 にお

Fig. 3-17

Density-of-state profiles of surface states for GaAs/Al₂O₃ and GaAs/AGW oxide interfaces.



いて、2つの分布が多少エネルギー軸に対してずれている以外はよく一致していることがわかる。このことは、Al₂O₃/GaAs 界面の表面準位が、Al₂O₃ と GaAs の間に存在する native oxide と、GaAs の界面に局在していることを示唆する。エネルギー軸に対するずれは、高周波リミットの妥当性の問題及び不純物濃度の誤差によるものと考えられる。Fig. 3-16 から、Si 及び GaAs 共に midgap 付近で表面準位密度分布は、最小値をとることがわかる。Si の表面準位密度は、バンド端では $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ のオーダーで飽和する。GaAs の midgap 以下の表面準位密度も、p-GaAs MIS 構造の C-V カーブに flat-band 及び accumulation 領域が見られることから、恐らく $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ のオーダーで飽和すると思われる。しかし、midgap から上には高濃度の表面準位が存在する。このような高濃度の表面準位は、GaAs 表面に存在する薄い native oxide と関係があると思われる。その理由は、GaAs 表面の etching 後に形成される native oxide は、GaAs 表面に不飽和結合や化学量論的不整合を生じさせると考えられるからである。GaAs/陽極酸化膜界面の表面準位密度分布が、GaAs/Al₂O₃ 界面の表面準位密度分布に似ていること (Fig. 3-17) は特に強調すべきことである。両界面

の表面準位密度は、 H_2O ニールによって大きく減少する。筆者は、GaAs表面の薄い native oxide が midgap から上のエネルギー領域に、高濃度の表面準位を誘起すると考えている。従って、十分低濃度の表面準位密度を実現するには、GaAsの陽極酸化法では限界があると思われる。ここで述べた推論の実験的な裏付けは、molecular beam epitaxy によって GaAs を成長させ、引き続き、native oxide を形成させたりように、 Al_2O_3 膜を成長させて得られる MIS 構造を用いてなされるであろう。最近、GaAs 上に Al を蒸着し、これを陽極酸化して、酸化を、ちょうど Al が酸化し終わった時点で止めることによって、比較的 low 濃度の表面準位密度分布が得られている。¹⁵⁾ しかし、筆者は、GaAs 上に酸化物を形成する方法では、表面準位密度低減に限界があると考えている。その理由は、Spicer's¹⁶⁾ が主張するように、真空へき開の GaAs 表面には殆ど表面準位が存在しないのに、酸素原子が GaAs 表面にわずかに吸着するだけで、GaAs 表面に表面準位が誘起されるからである。このことは、Si 表面が真空へき開では高密度の表面準位を持ち、酸素吸着により殆ど完全にこの準位が不活性化されることと対照的である。酸素原子が GaAs 表面に吸着したりように、GaAs 表面に酸化物を形成することは困難であろう。

§ 3.5 Al_2O_3 / GaAs MIS 構造の特性改善

筆者は Al_2O_3 / GaAs 界面の表面準位は、 Al_2O_3 形成以前に、GaAs 表面に存在する GaAs の native oxide によるものであることを推察した。この理由として、このような native oxide は、低温で、しかもそれほど清浄とは言えない雰囲気中で形成されるため、GaAs 表面に dangling bond やその他の欠陥を生ずるためと考えた。そこで第一段階として、native oxide の特性を改善すれば良いだろうと考えた。この章では、基本的にこのような考え方に沿って行なった研究について述べる。

§ 3.5.1 基板冷却

Al_2O_3 膜成長中に、特に基板を加熱或いは冷却しない場合には、基板の裏側の部分を熱電対で測温した結果、 $100^\circ C$ 程度まで温度が上昇することがわかった。このような低温では、GaAs の表面が損傷を受けるとは考えにくい。しかしながら、 Al_2O_3 を成長させる際、GaAs 表面は Al 蒸着用のヒータ ($900^\circ C$ 以上) からの熱副射を受ける。また、高温のヒータから飛来して来る Al 原子の熱速度は大きく、GaAs の極表面は損傷を受けるとに熱せらねている可能性がある。従ってこの効果を和らげるために基板を冷却(水冷)した。しかし、こうして得られた Al_2O_3 膜は不安定で、バイアス印加により劣化しやすい。この原因は、基板表面に付着した水分が、除去できないためではないかと考えられる。

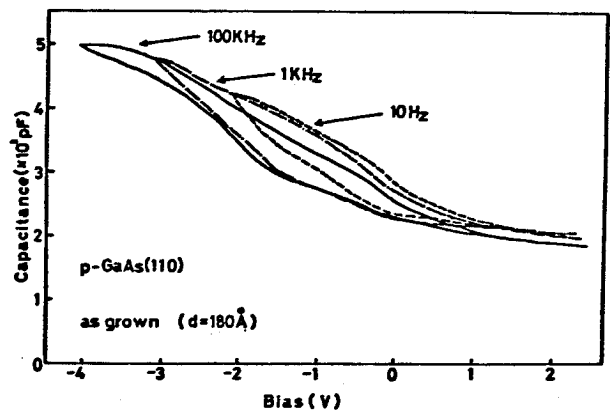
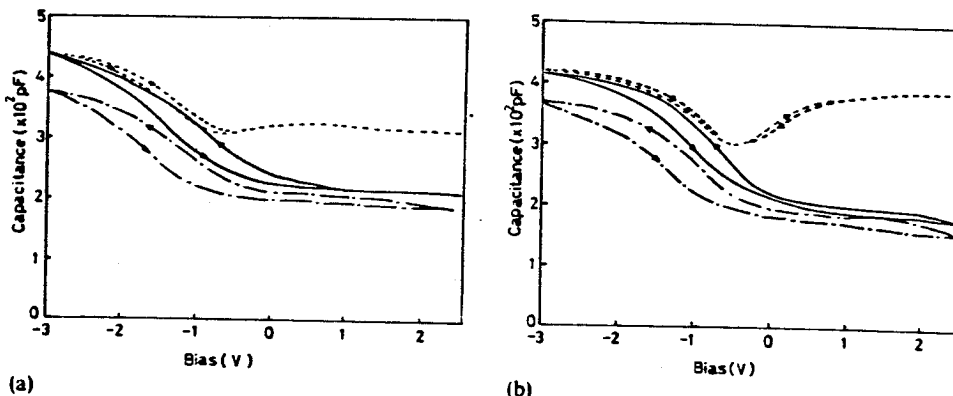


Fig. 3-18

C-V characteristics for a p-GaAs(110)/ Al_2O_3 (180 Å)/Al structure.

Fig. 3-18 はこのようにして製作した p-GaAs(110)/ Al_2O_3 (180 Å)/Al 構造の as grown の C-V 特性である。 $300^\circ C$ で熱処理して製作した p-GaAs MIS 構造の C-V 特性 (Fig. 3-12) と比較して、容量の周波数分散は顕著に減少しているが、ヒステリシスは逆に大きくなっている。このことは、速い表面準位 (fast state) の減少を意味する。GaAs 基板を冷却したために、 Al_2O_3 /GaAs 界面に未反応の Al 原子がとり残され、これが電子トラップとして働いたために大きなヒステリシスが現われるのかも知れない。

§ 3.5.2 Al_2O_3 成長中の基板冷却及びUV光照射



The C-V curves of an Al_2O_3 , p-GaAs(100) MOS structure (a) annealed at 200 °C and (b) annealed at 400 °C; sweep rate, $0.1 V s^{-1}$; ----, 10 Hz, illuminated: —, 10 Hz; - · - ·, 10^9 Hz.

Fig.3-19

Fig. 3-19 (a) 及び (b) は、それぞれ水素ガス中でUV光照射を行な、て、 $200^{\circ}C$, 3hrアニールした $Al/Al_2O_3(\approx 200\text{Å})/p\text{-GaAs}(110)$ 及びそれをさらに $400^{\circ}C$ 30分アニールしたサンプルのC-V特性である。このサンプルの Al_2O_3 膜は、成長中に基板冷却及びUV光照射を行な、たものである。負バイアスでの周波数分散は、 $400^{\circ}C$ のアニールによってわずかに減少する。この周波数分散の原因は、本質的に Al_2O_3 膜自体のものであるが、 Al_2O_3 膜中にGa及びAs原子が拡散しているため、Si上に成長させた Al_2O_3 膜に比べ多少分散が大きい。正バイアス領域での光照射低周波容量は、 $400^{\circ}C$ アニールした場合の方が大きい。この原因は、inversion layerでの少数キャリアの発生によるものか、或いはinversion layerは形成されておらずアニールによって正バイアス側での表面準位の時定数が短かくな、たためであろう。Fig.3-20は同じサンプルのG-V特性を示す。アニール温度の上昇と共にコンダクタンスピークが減少すると同時に、ピーク的位置が正バイアス側に移動していく。このことは、水素アニールによる表面準位密度の減少、及び Al_2O_3 膜中への負電荷の形成を意味する。コンダクタンスピークのシフト量から計算した、 Al_2O_3 膜中に形成された負電荷の量は、

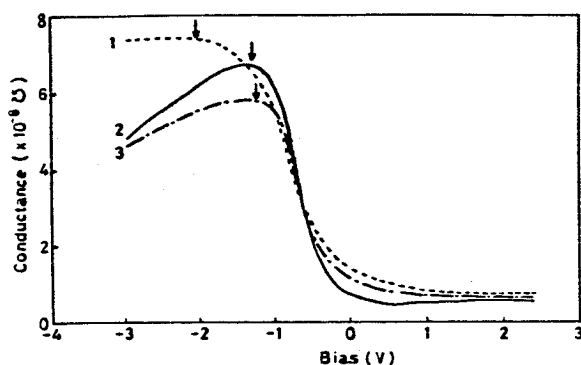


Fig. 3-20 The effect of annealing on the $G-V$ characteristics of the same specimen as in Fig. 4: curve 1. $T_a = 200^\circ\text{C}$: curve 2. $T_a = 300^\circ\text{C}$: curve 3. $T_a = 400^\circ\text{C}$: 1 kHz.

電子数に換算して $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であった。このことは、 Al_2O_3 膜中の Ga 及び As 原子の分布のすそが γ -フェールによって増加することに対応している。(§ 3.6 参照) この負電荷をもった center は、 As^- イオンではないかと思われる。400°C γ -フェールしたサンプルの表面準位密度を Terman 法を用いて計算した結果、valence band 端で $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、midgap において $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ であった。普通、100 kHz という周波数は、高周波リミットとは言い難い。しかし、大きな負バイアスで得られた表面準位密度が、コンダクタンス法で得られた値に近ることから、100 kHz を高周波リミットと見なすのも合理的でないとはいえない。

§ 3.5.3 Al_2O_3 成長前の基板 γ -フェール

p-GaAs MIS と同様なプロセス，すなわち Al_2O_3 膜成長後の UV 光照射下で γ -フェールを行なって製作した n-GaAs MIS 構造は、陽極酸化膜 / n-GaAs MIS 構造と同様、その C-V 特性の accumulation 側に大きな周波数分散を示した。この分散を少なくするために、 Al_2O_3 膜成長以前に、n-GaAs を etching した後、UV 光照射下で 1 hr, H_2 γ -フェール (450°C) した。Fig. 3-21 は、こうして製作した n-GaAs MIS 構造の C-V 及び G-V 特性を示す。但し、このサンプルは、製作後、酸素ガス中で 200°C, 1 hr, UV 光照射下での γ -フェール、引き続き H_2 ガス中、120°C, 30 分の γ -

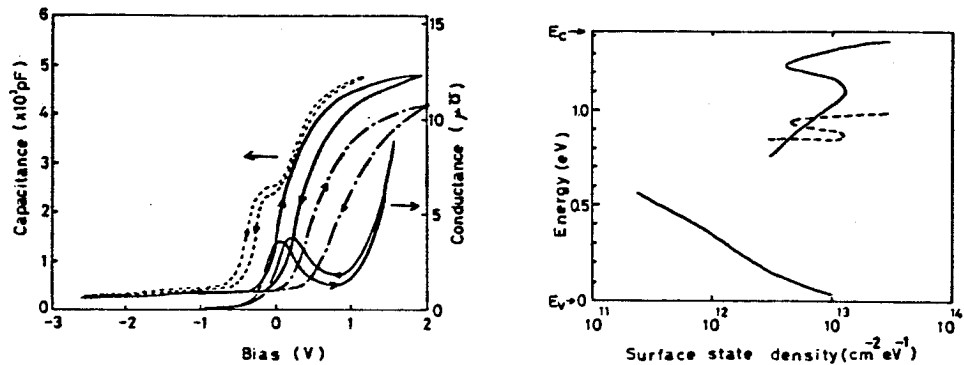


Fig. 3-21 The C-V and G-V curves of an Al_2O_3 , n-GaAs(100) MOS structure: ----, 10 Hz; —, 10^3 Hz; ---, 10^5 Hz; sweep rate, 0.1 V s^{-1} .

Fig. 3-22 The surface state density distribution of GaAs MOS structures.

ールを引続き行ったものである。普通 n-GaAs においては、 E_{L} レベルは伝導帯の下に高濃度に存在する表面準位のためにピンニングされてしまい、表面における多数キャリアの蓄積は得られない。しかし Fig 3-21 に示した C-V カーブは非常に異なった特徴をもっている。これらの特徴は伝導帯下に存在する表面準位密度の低減を示唆している。このことは次の事実によって支持される。(1) 高周波 (100 kHz) における容量がバイアスと共に大きく変化しており、周波数分散が減少していること。(2) G-V カーブにピークがはっきり見えること。(3) フラットバンド電圧が Fig 3-11 に比べ約 -3 V シフトしていること。

Fig 3-22 はこのサンプルについてコンダクタンス法で求めた表面準位密度分布 (実線) を示す。図には §3、5、2 で論じた、p-GaAs MIS 構造の表面準位も同時に示す。n-GaAs MIS 構造については、表面ポテンシャルは、+1 V 以上で accumulation が起こると仮定して 10 Hz の C-V カーブの積分から求めた。こうして求めた表面ポテンシャルとコンダクタンスピークから求まる表面準位密度数値から計算した表面準位の捕獲断面積 σ_{h} は、表面ポテンシャルに強く依存し、伝導帯近くで 10^{-20} cm^2 、midgap で 10^{-11} cm^2 となる。もしも E_{c} (伝導帯) から midgap に渡って $\sigma_{\text{h}} \approx 10^{-14} \text{ cm}^2$ で一定だと仮定すると、⁽¹⁷⁾ C-V カーブから計算した表面ポテンシャルは改められ、n-GaAs の表面ポテンシャルの変化は極わずかとなる。こうして

補正された表面ポテンシャルを用いて書いた表面準位密度分布をFig 3-21 に破線で示す。P-GaAs MIS 構造についても、10HzのC-Vカーブから表面ポテンシャルを求めた。(但し-3V以下でaccumulationが起こると仮定)しかし、おそらくこの見かけの表面ポテンシャルは高周波リミット或いは低周波リミットのデータから求めた真の表面ポテンシャルとは異なると考えられる。¹⁸⁾そこで筆者は200kHzのC-V測定を155Kという低温で行った。これは低温では表面準位の時定数が大きくなり、200kHzでもかなりの高周波とみなせるからである。その結果は室温の10Hzのデータから得られた表面ポテンシャルの変化に比べ、わずかな変化しか示さなかった。そしてまたaccumulationが起こらないことが確かめられた。従ってFig 3-22 に示した p-GaAs MIS 構造の表面準位密度分布は多少mid-gap 側に shiftさせるべきである。Fig. 3-22 に実線で示した表面準位密度分布は、あくまで見かけの表面ポテンシャルに対してプロットしたものである。

以上の結果について考察を行う。MBD Al₂O₃ 膜を持つ GaAs MIS 構造の特性は、Al₂O₃ 成長前後におけるUV光照射下のH₂アニールによつて改善される。(Fig. 3-19 及び 3-21) これはGaAsのnative oxide 又はAl₂O₃ 膜中に含まれるAs原子のふるまいと関連づけることができる。エッチされたGaAs 上に自然に形成されるnative oxide層の厚さはエリプソメトリーによれば約23Åである。筆者はAl₂O₃/GaAs 界面に近接したoxide中の過剰なAs原子或いはAs原子のdangling bondがC-V特性に大きな周波数分散を与えるmid-gap以上の高濃度の界面準位の起減ではなからうかと考えた。この推測は次のような議論によつて支持される。(1)見かけ上P-GaAs MIS 構造において400°C, 40minのH₂アニール(UV光照射下)によつて光照射下で反転層が形成されたように見える。(Fig. 3-19 (b)) UV光照射化でのアニールによつてAl₂O₃/GaAs 界面近くから過剰なAs原子がAl₂O₃膜中に拡散し界面から十分離れた所で安定化する。そのため、界面近くの過剰As原子が減少し伝導帯下の表面準位密度が減少する

。このことはアニールによるコンダクタンスピークの減少からも理解される。(Fig.3-20) アニールによる正バイアス方向へのフラットバンド電圧のシフトは負に帯電したAsイオンが Al_2O_3 膜中へ拡散していくことによ、て説明できる。P-GaAs MIS構造の反転容量はアニールによ、て基板のキャリア濃度から計算される反転容量に接近する。このことは、アニールによ、て E_c 付近の表面準位密度が減少したことに符合する。(2) n-GaAs基板をetch 後 Al_2O_3 被着以前に H_2 ガス中で $450^\circ C$ UV照射下でアニールすることにより E_c 下の表面準位密度が著しく減少する。⁽¹⁹⁾ (Fig.3-21) これはGaAs表面のnative oxideから過剰なAs原子が蒸発しGaAs表面のstoichiometryが回復したためと考えられる。実際An/n-GaAsショットキャリアのフラットバンド測定から、n-GaAs中のGa vacancyに関連した電子トラップが $450^\circ C$ の H_2 アニールによ、て消失することが確認されている。

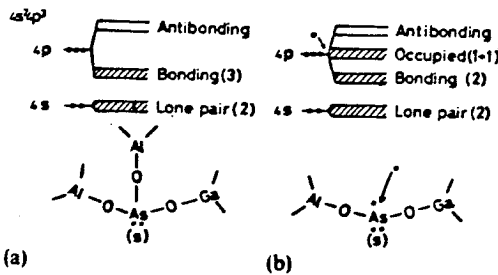


Fig. 3-23 A new model of the surface states below E_c .

上記の様子は次のモデルによ、てよく説明することができる。As原子はGaAs中では、4配位の結合をしているが、native oxide又は Al_2O_3 膜中では3配位の結合をしている。配化膜中では3ヶの4p電子は結合状態を占めている。(Fig.3-23(a)) いまもしも、Asのdangling bandが存在すると、それは、電子トラップとして働く。伝導帯から電子を捕獲してそれは反結合状態と結合状態の間にある、4p lone pair 状態に接近した状態をつくる。(Fig.3-23(b)) これらのエネルギーレベルはGaAsのenergy gapが局在する、oxideのband gapの中心付近に局在状態を形成する。従、て界面から約 30 \AA 以内

(ほぼ電子のトンネル可能な距離に等しい)のoxide中に存在するAs原子のdangling bondが E_c 下の高濃度の表面準位を形成すると考えられる。

結論としてn-GaAs MISに見られる容量の異常な周波数分散及びp-GaAs MISにおける予想される反転容量と観測される反転容量のくい違いは界面近くに存在するAs原子のdangling bondによつて生ずる表面準位と関係づけられる。このモデルはGaAs MIS構造の電子的特性にみられる多くの特徴(例えばアニールによるフラットバンドシフトや Al_2O_3 成長前後のアニールによる表面準位密度の減少など)を説明することができる。このモデルは界面のみでなくoxideの中のstoichiometryをうまく制御する必要があることを示唆している。

§ 3.6 Al_2O_3 / GaAs 界面のオーダ組成分析

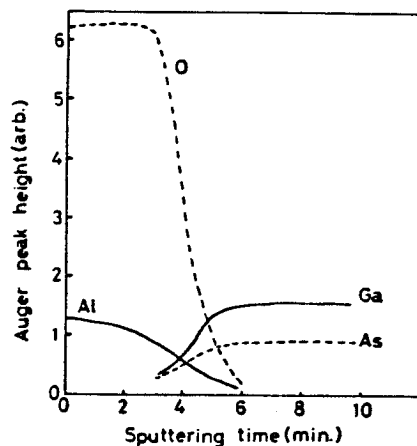


Fig. 3-24 The depth-composition profile of an as-grown Al_2O_3 film on p-GaAs(110).

GaAs上の Al_2O_3 膜の組成プロファイルは、Arスパッタリングイオン分析によつて得られた。Fig. 3-24は、as grown Al_2O_3 / p-GaAs(100)のin-depth profileである。ここで用いた Al_2O_3 は、§ 3.5.2で述べた、成長中に基板冷却及びUV光照射したものである。 Al_2O_3 膜のイオンエッチングレートは、約 $5 \text{ \AA}/\text{min}$ である。 Al_2O_3 膜中に観測されるGa及びAs原子は、 Al_2O_3 成長

以前に、空気中の酸素によって生じた GaAs の native oxide から拡散してきたものと思われる。Al₂O₃ / GaAs 界面付近の Al₂O₃ 膜中には、Ga 及び As 原子が含まれるため、エッチングレートが、純粋な Al₂O₃ のそれと比べて数倍大きいと考えられる。このように仮定すると、スパッタリング時間から推定した絶縁膜の厚さは、絶縁膜容量から得られる値とほぼ一致する。アニール温度を上昇させると、Al₂O₃ 膜中の Ga 及び As 原子の分布のすそが増大することが確かめられている。

§3.7 MBE Al_{0.5}Ga_{0.5}As で保護された GaAs 上への Al₂O₃ 膜の成長

Al₂O₃ 成長中に、GaAs 表面の stoichiometry が損われないようにするため、1 μ 厚の MBE - GaAs (100) (電子濃度 10¹⁶ cm⁻³ のオーダの低いところ) 層の成長後、即座に薄い Al_xGa_{1-x}As (x=0.5) 層でおおった。このようにして、MBE (Molecular Beam Epitaxy) によって成長させた GaAs を用いて製作された 2 種類の MIS 構造について述べる。サンプル A の構造は、Al / Al₂O₃ (500 Å, 蒸着時基板温度 400 °C) / MBE - Al_{0.5}Ga_{0.5}As (200 Å) / MBE - n - GaAs (100) である。サンプル B の構造は、Al / Al₂O₃ (1000 Å, 蒸着時基板温度 250 °C) / MBE - Al_{0.5}Ga_{0.5}As (500 Å) / MBE - n - GaAs (100) である。Fig. 3-25 及び Fig.

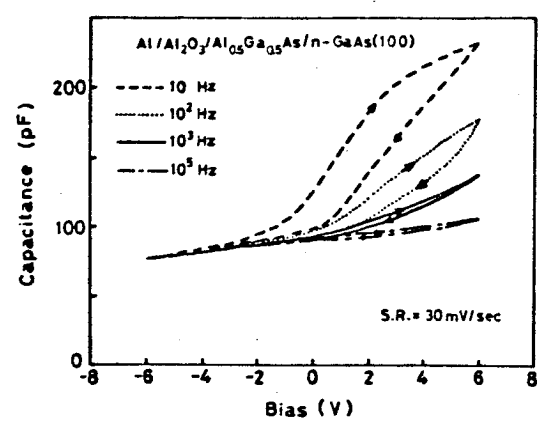


Fig. 3-25 C-V curves of a MOS structure made on a MBE-Al_{0.5}Ga_{0.5}As(200 Å)/GaAs layer (sample A).

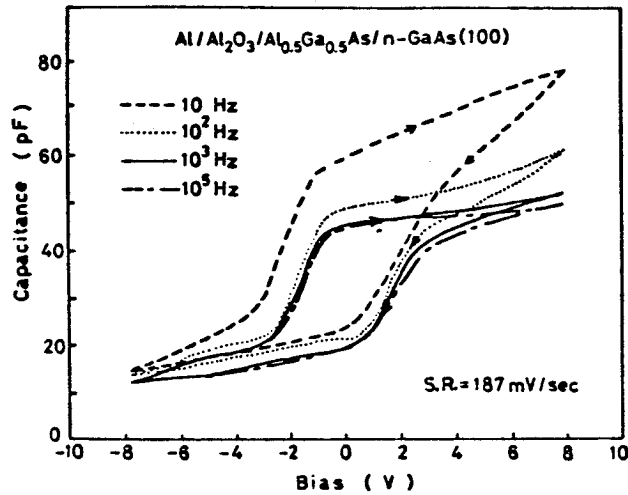


Fig. 3-26 C-V curves of a MOS structure made on a MBE- $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ (500 Å)/GaAs layer (sample B).

3-26 はそれぞれのサンプルのC-Vカーブを示す。サンプルAの容量は、最初の報告²⁰⁾と同様な顕著な周波数分散を示す。これは、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面に 400°C で Al_2O_3 成長中、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 層に拡散してきた酸素原子によって導入された deep level によるものと考えられる。 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 中に存在する酸素の deep level は、MIS ダイオードのリーク電流の過渡応答から示すことができる。この過渡応答の時定数の温度依存性から、活性化エネルギー 0.76 eV が得られる。(Fig. 3-27) この値は、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 中に導入された、酸素 deep level の活性化エネルギーと考えられる。

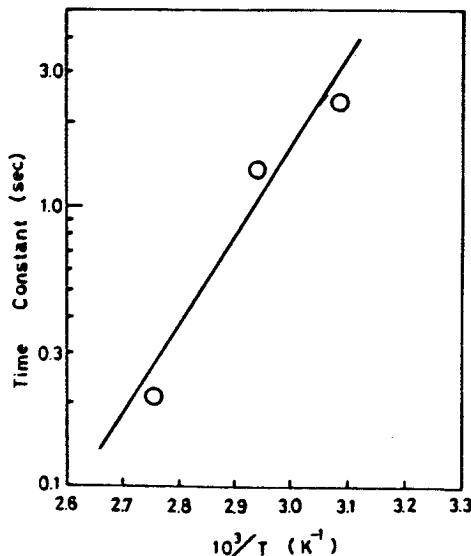


Fig. 3-27 Temperature dependence of the time constant of leakage current for a MOS diode.

より厚い $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 層を持ち、より低い温度で Al_2O_3 膜を成長させれば、酸素の拡散を妨げることができ、酸素の拡散は $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面から十分離れた部分だけに止どまらせることができるはずである。従って、この level への電荷の charging 時定数は、非常に低い周波数でのみ観測されるはずである。実際、このような条件で製作したサンプル B の C-V 特性は、 100Hz 以下の低周波でのみ顕著な周波数分散を示す。サンプル B の表面ポテンシャルは、高周波 (100kHz) の C-V 特性から考えて、inversion から accumulation まで変化しているように見える。 10Hz での accumulation 容量の大きな増加は、 $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ 界面の表面準位によるものではなく、 Al_2O_3 膜に近い $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 中に存在する deep level によって生じるものである。C-V カーブに見られる大きなヒステリシスは、一部分は Al_2O_3 膜中の trap への電荷の注入、他の一部分は $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ 中の deep level への電荷注入によるものと考えられる。サンプル A について、コンダクタンス法によって計算した表面準位密度は、midgap で最小値 $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ をとり、伝導帯下 0.3eV 付近で急速に増加し $2 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ に達する。これに対してサンプル B では、Fig. 3-26 に示すように、その高周波容量は、印加バイアスと共に大きく変化している。 -145°C の低温で測定した 100kHz の C-V カーブは、VHF 容量に相当するが、このカーブはヒステリシスがないうことを除いて、ほとんど室温における C-V カーブと同一であった。このことは、サンプル B は伝導帯下の表面準位密度が、サンプル A に比べて十分低く、表面準位によるフェルミレベルの pinning は起きていないものと考えられる。実際、サンプル B の表面準位は、コンダクタンス法によると、伝導帯下 0.1eV でさえ、 $4.9 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ でサンプル A に比べて大変少ない。これらの結果は、GaAs を $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 層で保護した後、低温で Al_2O_3 膜を成長させることによって、表面準位密度が低く、C-V カーブのヒステリシスの小さい M I S 構造が製作できることを示唆している。

§ 3. 8 まとめ

以上、筆者は $Al_2O_3 / GaAs$ 界面の表面準位密度を減少させるために、いろいろな方法を試みてきたが、十分満足のいく結果は得られなかった。

この原因として考えるのに参考になる論文が Spicer ら¹⁶⁾ によって発表されているので、その一部をここに紹介する。彼らは、Photoemission 法 (10~200 eV の単色光をサンプル表面に照射し、極表面から真空中に放出される電子のエネルギー分布を調べる方法) によって、Si 及び GaAs 表面のフェルミレベルが、酸素や金属 (Au, Al, In など) の吸着によってどのように変化するかを調べた。この方法の原理を Fig. 3-28 に示す。表面準位の存在によって、フェルミ

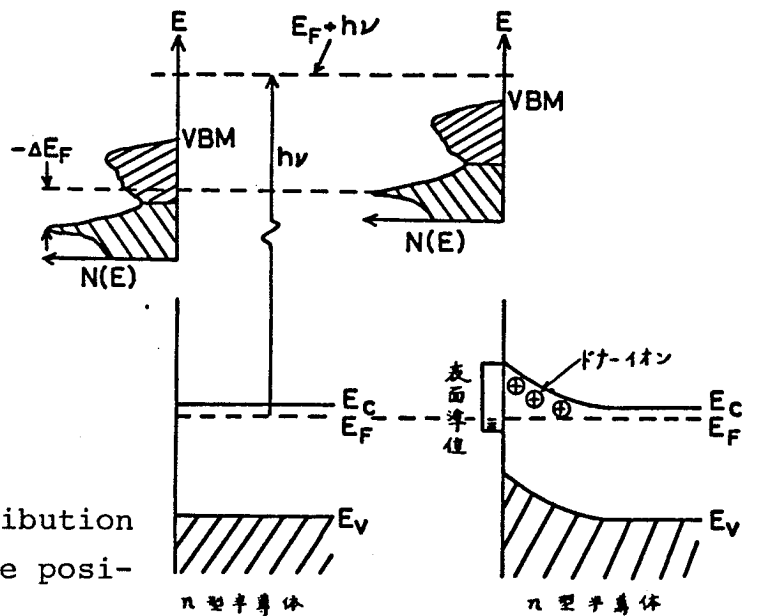


Fig. 3-28
The change in energy distribution curves due to change in the position of the Fermi level.

レベルの pinning が起きると、光電子は半導体表面のごく薄い層から放出されるため、放出電子のエネルギー分布のシフトが起きる。このシフト中からフェルミレベルの pinning されるエネルギー位置がわかる。Fig. 3-29 はその結果である。n-Si 及び n-GaAs においては、表面準位が存在しなければ、表面のエネルギーバンドは曲らず

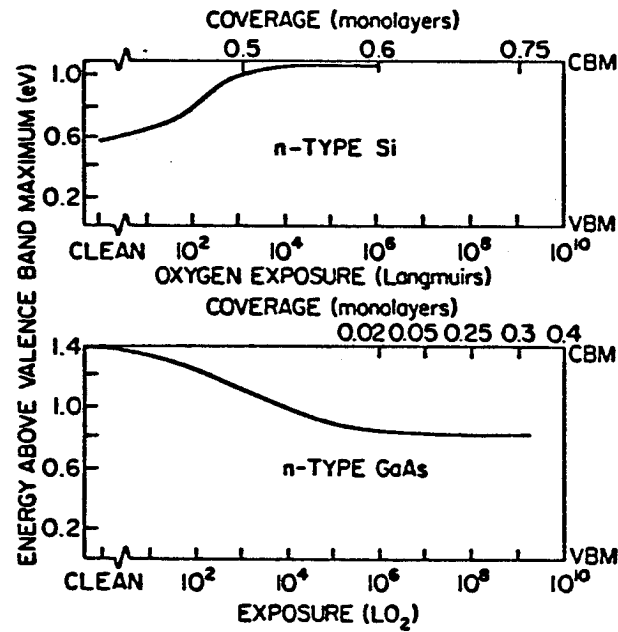
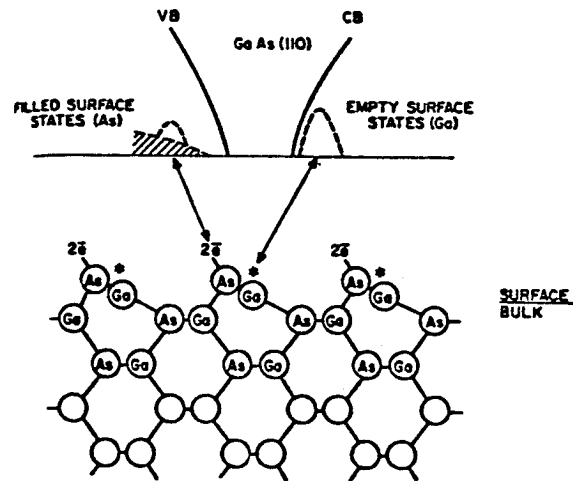


Fig. 3-29 The movement of the surface Fermi level in n-type cleaved Si and GaAs. The clean Si is pinned by intrinsic surface states which are removed by approximately a monolayer of oxygen and the band bending disappears. In contrast, the clean GaAs (110) is originally unpinned but becomes pinned with the addition of a small amount of oxygen.

フェルミレベルは伝導帯の近く (Fig. 3-29 のSiでは、伝導帯下へ 0.05 eV , GaAsでは、縮退しているためフェルミレベルは伝導帯の底のエネルギーにほぼ一致する。) にくるはずである。Siの clean surfaceでは、へき開によって生じたSiの dangling bondによる、表面準位のため、フェルミレベルは、midgap付近に pinning されているが、酸素が約 $\frac{1}{2}$ 原子層吸着するだけでSiの dangling bond はほとんど terminate され、フェルミレベルは表面準位のなり場合の位置にくることがわかる。これに対して、GaAsでは全く逆である。すなわち、cleaved clean surfaceでは、フェルミレベルは、表面準位がないことを示す伝導帯の底に位置するが、酸素がわずかに一原子層の2%化学吸着するだけで表面バンドは曲がり、フェルミレベルはmidgap付近に pinning される。酸化膜を厚く成長させた場合でも、フェルミレベルの pinning される位置はほとんど変わらない。GaAsの cleaved surfaceでは、表面層原子の reconstruction によって、表面準位は伝導帯又は価電子帯のエネルギー内に分布しているが (Fig. 3-30)、吸着酸素原子によって、表面で化学量論的な



* LOCATION OF EMPTY SURFACE STATE

Fig. 3-30 Reconstructed (110) surface with an energy-level diagram showing the location of the filled (As-derived) and empty (Ga-derived) surface states.

欠陥 (As又はGa原子の欠乏, あるいはこれによる格子歪みなど) が発生し、表面準位が band gap 中に形成されるためと考えられている。Au 又は Al 原子が吸着する場合にも、同様な考察がなされている。

このことから考えても、GaAs 表面上に酸化物を形成する方法では、表面準位密度低減に限界のあることが推察される。又、GaAs 表面を $Al_x Ga_{1-x} As$ で passivate した後に Al_2O_3 膜を形成する方法については、 $Al_x Ga_{1-x} As / Al_2O_3$ 界面に表面準位が発生する恐れがある。そこで筆者は、native oxide 層除去後に、非酸化物である Plasma Enhanced Deposition による Si 窒化膜を成長する方法を考案した。この方法については、第5章以後で述べる。次章では、GaAs の表面準位の存在を光学的に検証した実験について述べる。

文献

- 1) J.A. Cooper, Jr., E.R. Ward, and R.J. Schwartz, *Solid State Electronics* 15, 1219 (1972).
- 2) R.A. Logan, B. Schwartz, and W.J. Sundburg, *J. Electrochem. Soc.* 120, 1385 (1973).
- 3) T. Miyazaki, N. Nakamura, A. Doi, and T. Tokuyama, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* 2, 441 (1974).
R.P.H. Chang and A.K. Sinha, *Appl. Phys. Lett.* 29, 56 (1976),
T. Sugano and Y. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 121, 113 (1974).
- 4) H. Hasegawa, K.E. Forward, and H.L. Hartnagel, *Appl. Phys. Lett.* 26, 567 (1975).
H.L. Hartnagel, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 860 (1976).
- 5) T. Sawada, and H. Hasegawa, *Electronics Letters* 12, 471 (1976).
- 6) J.E. Stannard, T. A. Kennedy, and B.P. McCombe, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 869 (1976).
- 7) H. Hasegawa and T. Sawada, *Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces, Vienna, 1977, Berger and Söhne, Vienna, 1977 p. 549.*
- 8) N. Yokoyama, T. Mimura, K. Odani, and M. Fukuta, *Appl. Phys. Lett.* 32 58 (1978).
- 9) C.R. Zeisse, L.J. Messick, and D.L. Lile, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 957 (1977).
- 10) L.G. Meiners, Ru-Pin Pan, and J.R. Sites, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 961 (1977).
- 11) R.J. Archer, *J. Electrochem. Soc.* 104, 619 (1957).

- 12) M. Hirose, S. Hiraki, T. Nakashita, and Y. Osaka, Jpn. J. Appl. Phys. 14, 999 (1975).
- 13) Y. Osaka and M. Hirose, Oyobutsuri 45, 968 (1976) (in Japanese).
- 14) A.C. Adams and B.R. Pruniaux, J. Electrochem. Soc. 120, 408 (1973).
- 15) H. Hayashi, K. Kikuchi, and T. Yamaguchi, Appl. Phys. Lett. 37, 404 (1980).
- 16) W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1422 (1979).
P. Pianetta, I. Lindau, C.M. Garner, and W.E. Spicer. Phys. Rev. B 18 2792 (1978).
- 17) D. Fritzche and G. Weiman, 2nd Symp. on Solid State Device Technology, Münster, 1977, in Verhandlugen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI), Vol. 12, Physik Verlag, Weiheim, 1977, p. 158.
- 18) L.G. Meiners, Appl. Phys. Lett. 33 747 (1978).
- 19) M. Hirose, S. Yokoyama, and Y. Osaka, phys. status sol. (a) 42 483 (1977).
- 20) M. Hirose, A. Fisher, and K. Ploog, phys. stat. sol. (a) 45 K175 (1978).

第4章 GaAs / 陽極酸化膜界面の内部光電子放出

§ 4.1 緒言

GaAsの陽極酸化膜¹⁾はMOS技術への応用及び表面保護或いはMIS型太陽電池への応用の可能性が考えられる。III-V族化合物半導体を用いたMOS systemには共通して容量及びコンダクタンスに異常が見られる。長谷川ら²⁾は最近界面準位バンドモデルを提唱し、過渡容量の解析及びDLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) 測定によってその存在を電気的特性から裏付けている。彼らは陽極酸化膜/GaAs界面の障壁高さを1.0 eVと見積もっている。³⁾ 界面準位バンド (ISB: Interface State Band) モデルを検証或いは精密化するためにはもっと詳しい障壁高さに関する情報が必要である。この章では、筆者が初めて内部光電子放出法によって測定した陽極酸化膜/GaAs界面の障壁高さについて述べる。また、内部光電子放出スペクトルの解析からGaAsのmidgapから上に存在する高濃度の界面準位の存在を確認したのでこのことについても述べる。

§ 4.2 内部光電子放出に関する理論

Fig. 4-1 に理論的解析に用いるエネルギーバンド図を示す。プロセスAはGaAsの価電子帯からoxideの伝導帯への遷移を表わす。プロセスBはgap内の界面準位からoxideの伝導帯への遷移を表わす。プロセスA, Bについて内部光電子放出の量子効率を求める。

まずプロセスAについて考える。価電子帯の状態密度 (初期状態) は次式で近似できる。⁴⁾

$$N_i(E) = \begin{cases} 0 & \text{for } E > 0 \\ -AE & \text{for } E < 0 \end{cases} \quad (4-1)$$

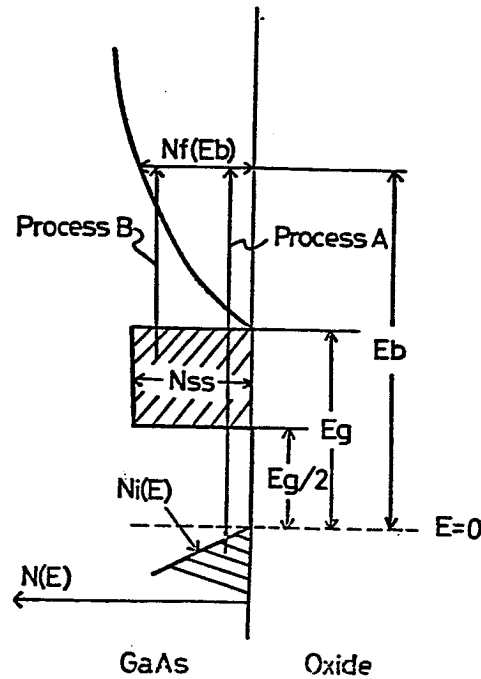


Fig.4-1 Electronic density of state model for analyzing photo-emission from interface states.

ここに A は定数である。またエネルギー E は価電子帯の頂上を零としている。Berglund及び Spicer⁵⁾ の理論によると価電子帯から oxide の伝導帯への光電子放出の量子効率 Y_b は次式で与えられる。(この式の導出はこの章の Appendix に記す)

$$\begin{aligned}
 Y_b(\hbar\omega, E_b) &= C N_f(E_b) |M_{if}|^2 \ell(E_b) (1 + \alpha(\hbar\omega) \ell(E_b))^{-1} \\
 &\times \int_{E_b}^{\hbar\omega} N_i(E - \hbar\omega) (E - E_b) dE \\
 &= A C N_f(E_b) |M_{if}|^2 \ell(E_b) \\
 &\times (1 + \alpha(\hbar\omega) \ell(E_b))^{-1} (\hbar\omega - E_b)^3 / 6 \quad (4-2)
 \end{aligned}$$

ここで C は定数, N_f は終状態の状態密度, E_b は障壁高さ, M_{if} はバンド間遷移に対する行列要素, ℓ は GaAs 中での励起電子の平均自

由行程, α は GaAs の光吸収係数である。

次に界面準位からの光電子放出効率を計算するために次の仮定を置く。

- (a) 界面での擬左ルミレベルは光照射下では伝導帯の底 E_c 付近まで動く。
 (b) 界面準位密度分布は midgap から E_c まで一定としそれ以外では零とする。
 (c) oxide 中での単位体積当たりの界面準位密度 $N(x)$ は次式で与えられるとする。

$$N(x) = N_0 \exp(-\lambda x) \quad (4-3)$$

ここで x は GaAs / oxide 界面から GaAs 側へ向かって測った距離, λ^{-1} は界面準位の拡がりを表わす平均長である。(4-3) 式より単位面積当たりの界面準位密度 N_{ss} は $N_{ss} = N_0 / \lambda$ となる。界面準位からの光電子放出効率 γ_I は (4-2) 式において $\alpha(\hbar\omega)$ の代わりに $\alpha(\hbar\omega) + \lambda$ とおき

$$N_i(E) = \begin{cases} N_0 & \text{for } \frac{E_g}{2} < E < E_g \\ 0 & \text{for } E < \frac{E_g}{2} \text{ or } E_g < E \end{cases}$$

を用いて得られる。結果は

$$\gamma_I(\hbar\omega, E_b) = C N_f(E_b) |\overline{M}_{if}|^2 \ell(E_b) (1 + \lambda \ell(E_b))^{-1} \\ \times F(\hbar\omega) \lambda N_{ss} / 2, \quad (4-4)$$

ここで

$$F(\hbar\omega) = \begin{cases} E_g (\hbar\omega - E_b + \frac{3}{4} E_g) & \text{for } \hbar\omega > E_b - \frac{E_g}{2} \\ (\hbar\omega - E_b + E_g)^2 & \text{for } E_b - \frac{E_g}{2} > \hbar\omega > E_b - E_g \end{cases}$$

ここに、 \bar{M}_i は界面準位から oxide の伝導帯への光学遷移に対する行列要素である。(4-4)式の導出に当たり $\lambda \gg \alpha(\lambda w)$ の近似を用いた。

§ 4.3 測定方法

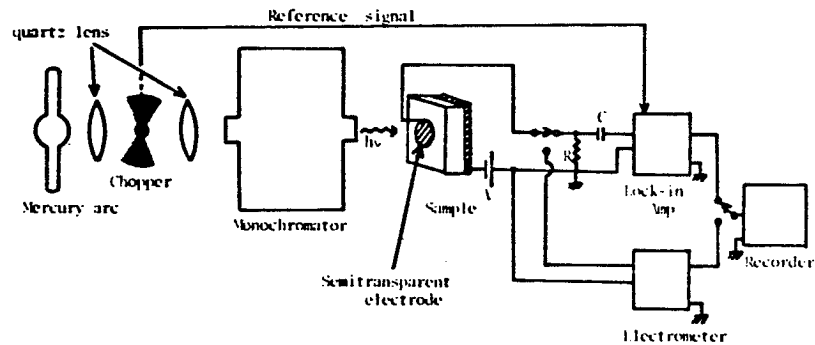


Fig.4-2. Schematic of equipment for internal photoemission measurements.

測定装置の概略を Fig. 4-2 に示す。高圧水銀ランプ (75 W) からの光はモノクロメータ (Nikon P-250) によって単色光にされ、直径 2 mm の半透明ゲートを持つサンプルに入射する。光電流は高精度デジタルエレクトロメータ (Keithley Model 642) によって検出した。入射光子数の計算に当たって、ゲート金属の透過率を考慮した。測定サンプルはホリウム濃度 $5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の n-GaAs (100) と $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の p-GaAs (100) である。陽極酸化は 3% 酒石酸とプロピレングリコール混合液中で 0.5 mA/cm^2 定電流酸化を行なった後、190 V で定電圧酸化した。膜成長後のアノードは 300°C で 1.5 h 水素雰囲気中で行なった。最後に Au または Pt ($\sim 200 \text{ \AA}$ 厚) の半透明電極を蒸着した。

§ 4.4 理論値と実験値の比較

Fig. 4-3 は入射光子数で規格化した光電流として定義される量

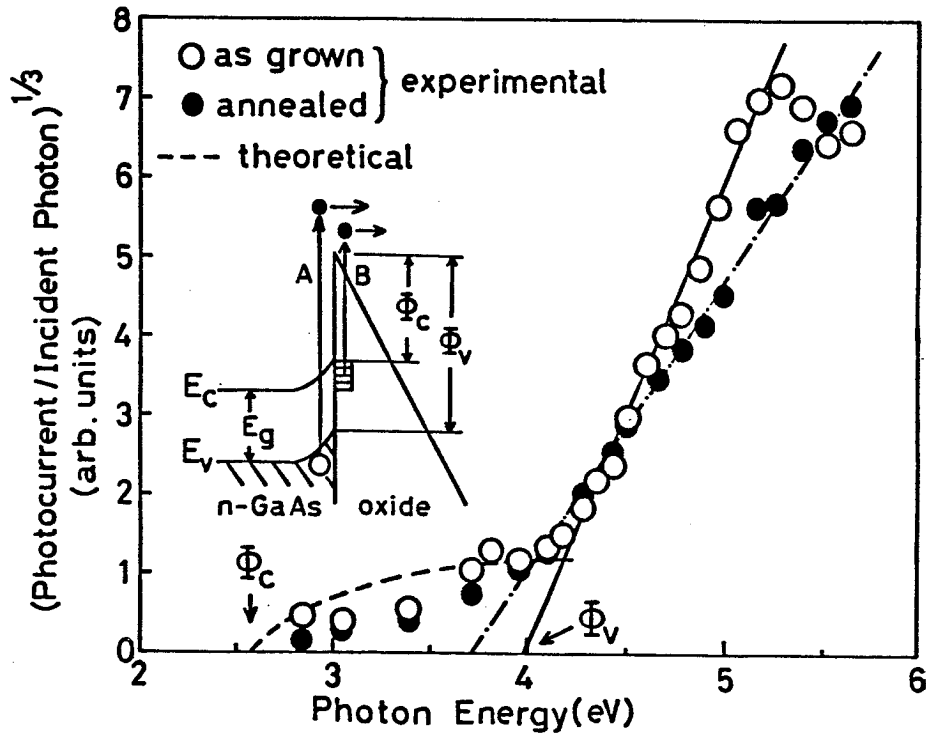


Fig.4-3 Cube root of photocurrent per incident photon versus photon energy at a positive gate bias of 20 V for an as grown and annealed n-GaAs MOS structures with an oxide thickness of 4000 Å.

子効率の3乗根を光子エネルギーに対してplotしたものである。ゲートバイアスが正のときの陽極酸化膜/GaAs界面のエネルギーバンドダイヤグラムを挿入図に示す。n-GaAsのmidgapより上に存在する高濃度の界面準位のためにフェルミレベルはpinningされ²⁾、正バイアスであるにもかかわらず、表面ポテンシャルは依然 deep depletion のままであると考えられる。従って起こり得る電子の光学遷移は、GaAsの価電子帯からoxideの伝導帯への遷移(プロセスA)及び界面準位からoxideの伝導帯への遷移(プロセスB)の2つである。GaAs表面で発生した光電子の一部はoxide/GaAs界面の界面準位に捕獲され、界面準位の擬フェルミレベルはGaAsの伝導帯の端に向かって動くと考えられる。Fig.4-3において直線部分の外挿値はGaAsの価電子帯の頂上からoxideの伝導帯の底までの障壁高さ Φ_V を表わす。(式(4-2)参照) as grown サンプルの Φ_V は3.98 eV, $\mu = -$

ルしたサンプルの Φ_v は 3.72 eV である。図には示していないが、p-GaAs MOS 構造についても n-GaAs MOS と同様の結果が得られ、as grown 及びアニールしたサンプルについて Φ_v はそれぞれ、3.94 eV 及び 3.74 eV であった。測定される障壁高さはバイアス電圧の上昇と共に、主に鏡像力効果によって減少していく。GaAs の伝導帯の底から測った障壁高さ Φ_c は $\Phi_c = \Phi_v - E_g$ なる関係によって求められる。oxide 中の平均電界 E の平方根に対して Φ_c を plot すると直線上にのり、その傾きから鏡像力誘電率が求まる。測定の誤差及び酸化膜中のトラップの影響で平均電界と障壁部分の電界が異なることから、 \sqrt{E} vs. Φ_c plot はきれいな直線上にはのらない。従って鏡像力誘電率は中をもった値となる。n-GaAs について求めた鏡像力誘電率は $5\epsilon_0$ と $22\epsilon_0$ の間にある。上記の誤差を考慮すると AGW 陽極酸化膜について得られている静電的誘電率 $8\epsilon_0$ と矛盾しない。⁶⁾ Φ_c vs. \sqrt{E} plot の直線の外挿から、零電界における障壁高さは as grown 及び水素アニールしたサンプルについてそれぞれ 2.62 ± 0.05 eV, 及び 2.39 ± 0.05 eV となる。アニールによる障壁高さの減少は、 300°C のアニールによって陽極酸化膜/GaAs 界面に存在する As 原子が oxide 中に拡散して、oxide の band gap を小さくしたためと考えられる。⁷⁾

Pt/陽極酸化膜 (4000 Å) / n-GaAs ダイオードの光電子放出のしきい値は、0.05 eV 以内の精度で Fig. 4-3 の結果と一致する。Au と Pt の仕事関数差が 0.5 eV ある⁸⁾ にもかかわらず光電子放出のしきい値が一致することは、メタルゲートから oxide へのホールの光励起放出は起こっていないことを示す。⁹⁾ Fig. 4-3 に見られる as grown サンプルの 5.2 eV 以上での光電流の減少は、膜中の電子トラップによる光吸収のためである。この高エネルギーでの光電流の減少が H_2 アニールによって消失するのは、水素原子が酸化膜中の電子トラップを補償するためと思われる。Fig. 4-3 において縦軸に 3 乗根をとる理由は、(4-2) 式によるものである。as grown サンプルについて、5 eV で測定された光電子放出 yield を (4-2)

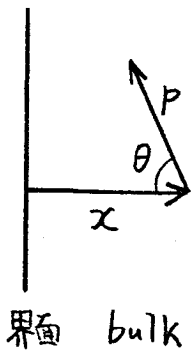
式に fitting させて定数 $C N_f |M_{if}|^2$ を求めた。ここで用いた fitting パラメータは、 $l \approx 35 \text{ \AA}$,¹¹⁾ $\alpha \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$,¹²⁾ $A \approx 1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$,¹³⁾ である。界面準位は局在しているため、 $|\overline{M_{if}}|^2 \approx 0.1 |M_{if}|^2$ と仮定し $n = 10^7 \text{ cm}^{-3}$,³⁾ さらに得られた $C N_f |M_{if}|^2$ を用いて、4 eV において測定された光電子放出 yield を (4-4) 式 fitting させて、 $N_{ss} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ を得た。Fig. 4-3 から H_2 アーナルによつて、 N_{ss} が減少するのがわかる。推定された界面準位密度は、C-V 及び DLTS 測定から得られた値とよく一致する。²⁾

§ 4.5 まとめ

陽極酸化膜/GaAs 界面での帯電界における障壁高さを、内部光電子放出法によつて初めて決定した。~4 eV 以下の光エネルギー領域において、界面準位からのものと思われる光電子放出を観測した。これは、従来、電気的特性から推定されていたモデルの直接的な検証である。

Appendix

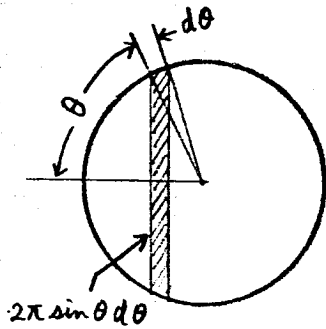
A-1 Bulk Photoemission^{5, 13)}



光で励起された電子の運動量 p の界面に垂直な成分がある臨界運動量 p_c 以上でのみ電子は escape すると考える。¹⁴⁾ 界面より x の点でエネルギー E と運動量 p をもつ励起電子の escape probability は次式で与えられる。

Fig. A-4-1

$$P_{esc}(E, x) = \int_0^{\cos^{-1}(p_c/p)} \exp\{-x/(l(E)\cos\theta)\} \frac{2\pi \sin\theta}{4\pi} d\theta \quad (p > p_c)$$



$$= \frac{1}{2} \int_0^{\cos^{-1}(P_c/P)} \exp\{-x/(\ell(E)\cos\theta)\} \sin\theta d\theta \quad (P > P_c)$$

$$= 0 \quad (P < P_c) \quad (A-4-1)$$

ここに θ は運動の向き, $\ell(E)$ は励起電子の平均自由行程である。
 $z = \cos\theta$ とおくと

$$P_{esc}(E, x) = \begin{cases} \frac{1}{2} \int_{(P_c/P)}^1 e^{-x/\ell z} dz & (P > P_c) \\ 0 & (P < P_c) \end{cases} \quad (A-4-2)$$

区間 $(E, E+dE)$, $(x, x+dx)$ に励起される電子数を $G(E, x) dE dx$ とすると

$$G(E, x) dE dx = G_0(E) dE e^{-d(kw)x} dx \quad (A-4-3)$$

となる。ここで $d(kw)$ は吸収係, $G_0(E)$ は後で定義する。 E と $E+dE$ の間のエネルギーを持つ電子の escape rate $R(E)dE$ は

$$\begin{aligned} R(E)dE &= dE \int_0^{\infty} P_{esc}(E, x) G(E, x) dx \\ &= G_0(E) dE \int_0^{\infty} P_{esc}(E, x) e^{-\alpha x} dx. \end{aligned} \quad (A-4-4)$$

ここで $P > P_c$ の場合のみを考えると

$$\int_0^{\infty} P_{esc}(E, x) e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{2} \int_{P_c/P}^1 dz \int_0^{\infty} e^{-(\alpha + \frac{1}{\ell z})x} dx$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \int_{P_c/P}^1 \frac{dz}{\alpha + \frac{1}{lz}} = \frac{1}{2\alpha} \int_{P_c/P}^1 \frac{z dz}{z + \frac{1}{\alpha l}} = \frac{1}{2\alpha} \int_{P_c/P}^1 dz \left(1 - \frac{1}{\alpha l} \cdot \frac{1}{z + \frac{1}{\alpha l}} \right) \\
 &= \frac{1}{2\alpha} \left[1 - (P_c/P) - \frac{1}{\alpha l} \ln \frac{1 + \frac{1}{\alpha l}}{\frac{P_c}{P} + \frac{1}{\alpha l}} \right].
 \end{aligned}$$

ここで次の展開を行なう。

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{\alpha l} \ln \frac{1 + \frac{1}{\alpha l}}{\frac{P_c}{P} + \frac{1}{\alpha l}} &= -\frac{1}{\alpha l} \ln \frac{1 + \alpha l}{1 + \alpha l (P_c/P)} = \frac{1}{\alpha l} \ln \left[1 - \frac{(1 - P_c/P)\alpha l}{1 + \alpha l} \right] \\
 &= -\frac{1}{\alpha l} \left[\frac{(1 - P_c/P)\alpha l}{1 + \alpha l} + \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha l}{1 + \alpha l} \right)^2 \left(1 - \frac{P_c}{P} \right)^2 + \dots \right]
 \end{aligned}$$

このうちの第一項のみとり

$$R(E) dE = \frac{1}{2} \frac{(1 - P_c/P) G_0(E) dE}{\alpha + \frac{1}{l}} \quad (A-4-5)$$

と近似する。

単位体積当たりの photon 数を n_p として吸収係数 $\alpha(\hbar\omega)$ を

$$\alpha(\hbar\omega) = \int_0^{\infty} \alpha_w(E) dE \quad (A-4-6)$$

とする。ここに $\alpha_w(E)$ は励起電子のエネルギーが E となる吸収係数である。(A-4-3) 式の意味から考えて

$$G_0(E) = n_p \alpha_w(E) \quad (A-4-7)$$

と表わすことができる。 $\alpha_w(E)$ は量子力学による計算から次のように与えられる。

$$\alpha_w(E) = |M_{if}|^2 N_{oc}(E - \hbar\omega) N_u(E) \quad (A-4-8)$$

ここに M_{if} は遷移の行列要素, N_{oc} は occupied 電子状態密度, N_u は unoccupied 電子状態密度である。従って (A-4-4), (A-4-7), (A-4-8) 式より次式を得る。

$$R(E)dE = \frac{n_p}{2} \left(1 - \frac{P_c}{P}\right) \frac{1}{\alpha(\hbar\omega)} \cdot \frac{\alpha(\hbar\omega)l(E)}{1 + \alpha(\hbar\omega)l(E)} \cdot |M_{if}|^2 \\ \times N_{oc}(E - \hbar\omega) N_u(E) \quad (P > P_c) \quad (A-4-9)$$

Photocurrent I は $\int R(E)dE$ に比例する。又、

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{P_c}{P}\right) \sim C(E - E_b)$$

と近似できる。(文献 13 p.2425 (5)式) 従って

$$I \propto \int_{E_b}^{\hbar\omega} N_{oc}(E - \hbar\omega) N_u(E) (E - E_b) dE \quad (A-4-10)$$

ここに E_b は絶縁膜の伝導帯の底のエネルギーである。
GaAs の価電子帯の頂上をエネルギーの原点にとると

$$I \propto N_u(E_b) \int_0^{\hbar\omega - E_b} N_{oc}(-E') (\hbar\omega - E_b - E') dE' \quad (A-4-11)$$

ここで $E' = \hbar\omega - E$ とおいた。価電子帯を $N_{oc}(-E') = A E'$ と近似すると、¹⁵⁾

$$I \propto A \int_0^{\hbar\omega - E_b} \{E'(\hbar\omega - E_b) - E'^2\} dE'$$

$$= A \cdot \frac{(\hbar\omega - E_b)^3}{6}$$

(A-4-12)

結局 photoemission yield $Y_b(\hbar\omega, E_b) = \frac{1}{n_p} \int R(E) dE$ は

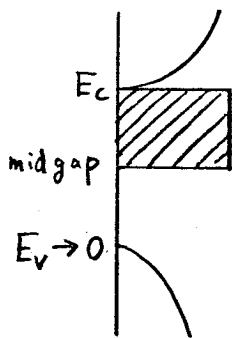
$$Y_b(\hbar\omega, E_b) = C |M_{if}|^2 N_u(E_b) \frac{1}{\alpha(\hbar\omega)} \frac{\alpha(\hbar\omega) l(E_b)}{1 + \alpha(\hbar\omega) l(E_b)}$$

$$\times A \cdot \frac{(\hbar\omega - E_b)^3}{6}$$

(A-4-13)

となる。

A-2 界面準位からの光電子放出



界面より x での surface state 密度を $N_0 e^{-\lambda x}$ ($E_c - E_g/2 < E < E_c$) とすると、単位面積当たりの表面準位密度 N_s は、

$$N_s = \int_0^\infty N_0 e^{-\lambda x} dx = \frac{N_0}{\lambda}$$

Fig. A-4-2

である。これによる変更は (A-4-13) 式において、 $\alpha(\hbar\omega)$ の代わりに $\alpha'(\hbar\omega) = \alpha(\hbar\omega) + \lambda$ を用いれば良い。また (A-4-11) 式は、 $\hbar\omega > E_b - E_g/2$ のときは、

$$\int N_{oc} (-E') (\hbar\omega - E_b - E') dE' = N_0 \int_{-E_g}^{-\frac{E_g}{2}} (\hbar\omega - E_b - E') dE'$$

$$= \frac{N_0 E_g}{2} \left[\hbar \omega - \left(E_b - \frac{3}{4} E_g \right) \right]$$

$E_b - \frac{E_g}{2} > \hbar \omega > E_b - E_g$ のときは、

$$\begin{aligned} \int N_{oc} (-E') (\hbar \omega - E_b - E') dE' &= N_0 \int_{-E_g}^{\hbar \omega - E_b} (\hbar \omega - E_b - E') dE' \\ &= \frac{N_0}{2} \left[\hbar \omega - (E_b - E_g) \right]^2 \end{aligned}$$

$\lambda \gg d$ とすれば $\alpha' \sim \lambda^{-1}$ で、

$$Y_I(\hbar \omega, E_b) = C N_f(E_b) |\bar{M}_{if}|^2 \mathcal{L}(E_b) (1 + \lambda \mathcal{L}(E_b))^{-1}$$

$$\times F(\hbar \omega) \frac{\lambda N_{ss}}{2}$$

$$F(\hbar \omega) = \begin{cases} E_g \left(\hbar \omega - E_b + \frac{3E_g}{4} \right) & \text{for } \hbar \omega > E_b - \frac{E_g}{2} \\ (\hbar \omega - E_b + E_g)^2 & \text{for } E_b - \frac{E_g}{2} > \hbar \omega > E_b - E_g \end{cases}$$

となる。ここに \bar{M}_{if} は界面準位からの遷移の行列要素である。

文献

- 1) H. Hasegawa, K.K. forward, and H.L. Hartnagel, J. Electrochem. Soc. 123, 713 (1976).
- 2) H. Hasegawa and T. Sawada, J. Vac. Sci. Technol. 16 1478 (1979).
- 3) T. Sawada and H. Hasegawa, phys. stat. sol. (a) 54, (689 (1979)).
- 4) E.O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).
- 5) C.N. Berglund and W.E. Spicer, Phys Rev. 136, A 1030 (1964).
- 6) H. Hasegawa, K.E. Forward, and H.L. Hartnagel, Appl. Phys. Lett. 26, 567 (1975).
- 7) G.P. Schwarts, D. DiStefano, G.J. Gnaltieri, and J.E. Griffiths, Appl. Phys. Lett. 34, 205 (1979).
- 8) S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (Wiley, New York, 1969) p. 366.
- 9) D.J. Dimaria and P.C. Arnet, Appl. Phys. Lett. 26, 711 (1975).
- 10) C.R. Crowell and S.M. Sze, Appl. Phys. Lett. 9, 242 (1966).
- 11) C.J. Hwang, J. Appl. Phys. 40, 3731 (1969).
- 12) J. Chelikowsky, D.J. Chadi, and Marvin L. Cohen, Phys. Rev. B 8, 2786 (1973).
- 13) R.J. Powell, J. Appl. Phys. 41, 2424 (1970).
- 14) R.H. Fowler, Phys. Rev. 38, 45 (1931).
- 15) E.O. Kane, Phys. Rev. 146, 558 (1966).

第5章 PEDシリコン窒化膜の成長

§5.1 緒言

界面準位密度の低いGaAs MIS構造製作のためには、GaAs上に酸化物を形成する方法では限界がありそうだということを既に述べた。

筆者は酸化物に替わる絶縁膜として窒化物であるSi窒化物を用いることを提案した。NがGaと結合してGaNはGaAsと同じくⅢ-V族化合物半導体となるため酸素ガスがGaAs表面に化学吸着しEとキのような表面の欠陥は発生しにくいと考えられる。またSi窒化膜は Al_2O_3 膜と並んでイオンに対する障壁効果が大きいことも有利である。さらにプラズマ反応によって低温で良質の膜ができることは、他の分野への応用にもつながり魅力的である。しかしながらSi窒化膜はMOSメモリに使われるほど膜中のトラップが多いことが知られている。また SiO_2 膜に比べリーク電流が大きいともいわれている。この章では、こうした欠点をなくすための指針を得るためにSi窒化膜の成長機構にまで立ち入った議論を行おう。

§5.2 PEDシリコン窒化膜の成長方法

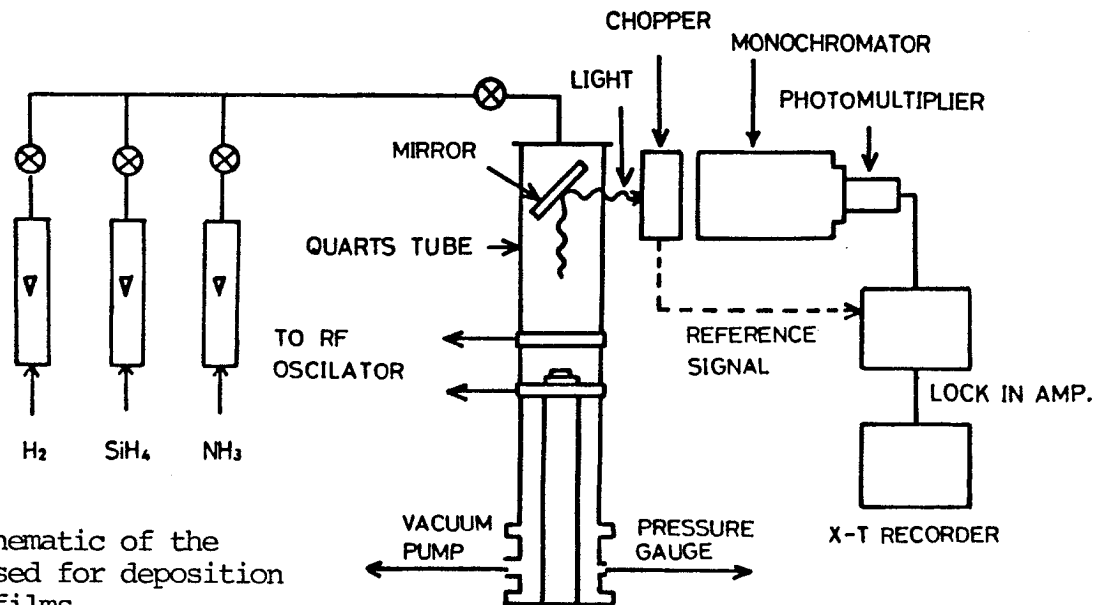


Fig. 5-1 Schematic of the apparatus used for deposition of PED SiN films.

PEFD (Plasma Enhanced Deposition) SiNの成長装置を Fig. 5-1 に示す。PEFD SiNは、 H_2 稀釈10%の SiH_4 と H_2 稀釈16%の NH_3 の混合ガスのグロー放電分解反応によって石英板上又は、Si基板上に成長させた。反応容器は外径60mmの円筒形石英管でRF(13.56MHz) power は石英管に巻付けた2ヶの鉄製のリング(間隔50mm)を通して供給される。成長条件は圧力 \sim 1 Torr, 放電パワー10 W, SiH_4 流量1 \sim 20 sccm, NH_3 流量11.5 sccm, 基板温度は、290 $^{\circ}$ Cである。成長中にプラズマからの発光スペクトルを観測し、Si, SiH, NH, H, H_2 などの励起種からの発光を確認した。基板上 \sim 10 cmの空間にあるプラズマからの発光は反応管の上部に置かれたMirrorを用いて分光器に入射され、フォトマルチプライヤーで得られた出力が、Lock-in増幅された。

§ 5.3 PEFDシリコン窒化膜成長中の 発光スペクトロスコピー

プラズマ分光を用いて、SiN膜成長中のプラズマに含まれる化学的に活性な種からの発光ライン強度を定量的に観測し、膜の成長速度や組成との関係を調べることにより気相中及び基板表面での化学反応についての知見が得られる可能性がある。^{1,2)} Fig. 5-2 は、 $SiH_4-NH_3-H_2$ プラズマからの発光スペクトルの典型的な例を示す。

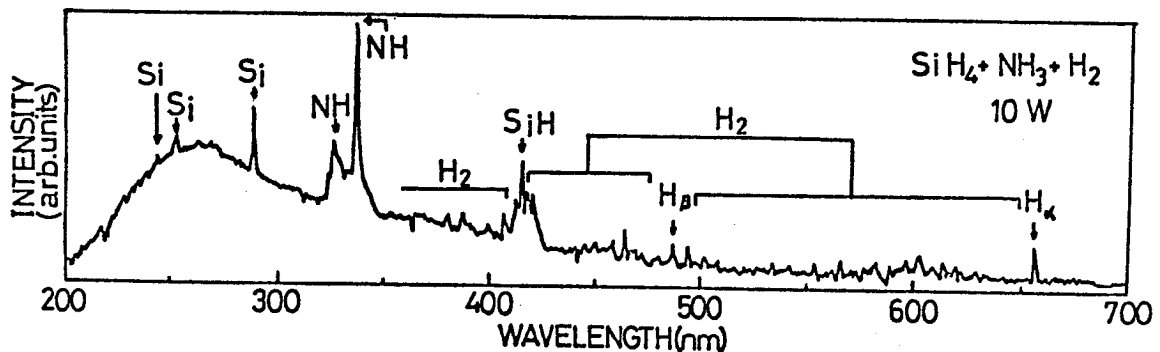


Fig. 5-2 Optical Emission spectrum from the $SiH_4-NH_3-H_2$ discharge at a silane flow rate of 9.6 SCCM.

Si (244nm, 252nm, 288nm) ライン, SiH (414nm) バンド, NH (325nm, 337nm) ライン, H α (656nm) ライン及びH β (464nm) ラインなどの中性活性種からの発光が観測されている。窒素原子からの発光は、その発光効率がSiのそれの約1/100と小さいこと⁽³⁾ 及び他の発光ラインと重なることから検出されていない。NH $_3$ -H $_2$ 混合ガス(流量1.5sccm)のみの放電の場合には、N $_2$ (316nm, 358nm) ラインの発光が観測されるが、2.5sccmのSiH $_4$ ガスを添加すると、N $_2$ の発光ラインは消滅する。N $_2$ 分子は励起されたN原子が再結合して生ずると考えられている。⁽⁴⁾ 従ってFig.5-2からわかるようにN及びN $_2$ からの発光が観測されないことは、活性なNHに比べ反応に寄与するN及びN $_2$ は無視できると考えられる。

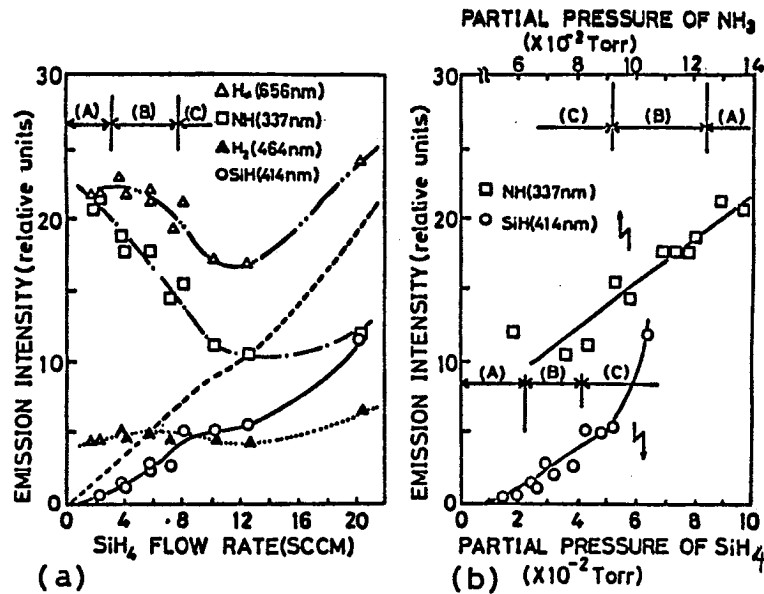


Fig.5-3 (a) The emission intensities of the SiH(414 nm) band, the NH(337 nm) line, the H α (656 nm) line, and the H β (464 nm) line as a function of silane flow rate. The dashed curve refers to the intensity of the SiH band corrected by the emissivity of SiH with respect to that of NH.

(b) The emission intensities of the SiH(414 nm) band and the NH(337 nm) line vs partial pressures of SiH $_4$ and NH $_3$ gases.

Fig. 5-3(a) に観測された活性種からの発光強度の SiH_4 流量依存性を示す。ここで発光強度は、分光器の回折効率及びフォトマルチプライヤーの感度で補正してある。 Si (288nm) ライン及び SiH (414nm) バンドは、 SiH_4 流量と共に増大している。一方 NH (337nm) ラインの発光強度は SiH_4 流量と共に減少している。 SiH_4 流量の大きい領域では NH ラインに対する SiH バンドの発光強度が著しく増大している。 H_2 (656nm) ラインの発光強度が SiH_4 流量 12 sccm で最小値をとることは注目し得る。 SiH 及び NH の発光強度を考慮して求めたそれぞれの濃度の和はたゞ H_2 ラインの強度に比例している⁵⁾。 H_2 の発光強度も H_2 ラインと同様な SiH_4 流量依存性を示す。 Si の発光強度も SiH と同様な変化を示すが、 Si の発光効率 η は SiH のそれと比べて約 10 倍も大きい⁶⁾ ため、励起 Si 原子の濃度は、励起 SiH の濃度と比べて少ないと考えられる。 Fig. 5-2(b) に示すように SiH_4 流量 20 sccm (SiH_4 分圧 6.3×10^{-2} Torr) の場合を除き、 Si (288nm) のライン及び SiH (414nm) バンドの強度は SiH_4 のガスの分圧にほぼ比例している。また NH (337nm) ラインの強度は NH_3 ガスの分圧にほぼ比例している。これらの結果の説明として次のような考え方ができる。 SiH_4 及び NH_3 が H_2 によって十分に希釈された低温プラズマ中では、活性種からの発光強度は成分ガスのモル濃度又は分圧に比例する⁷⁾。従って発光強度は、対応する種の濃度を表わしていると考えられる。 SiH_4 流量 20 sccm の場合には、混合ガスはもはや H_2 によって十分に希釈されていないとみなし難く、従って SiH バンドの強度はもはや SiH_4 流量に比例しなくなると考えられる。

§ 5.4 プラズマからの窒化膜の成長機構

PECVD Si_3N_4 の成長速度及び組成 Si/N の SiH_4 流量依存性を Fig. 5-4 に示す。ここで組成 Si/N は、 Si (LMM) 及び N (KLL) のオージェ信号の peak height 及びそれぞれの Auger 比感度を用いて定められた。 Fig. 5-4 は、3つの領域に分けて考えることができる。領域 A では成長速度

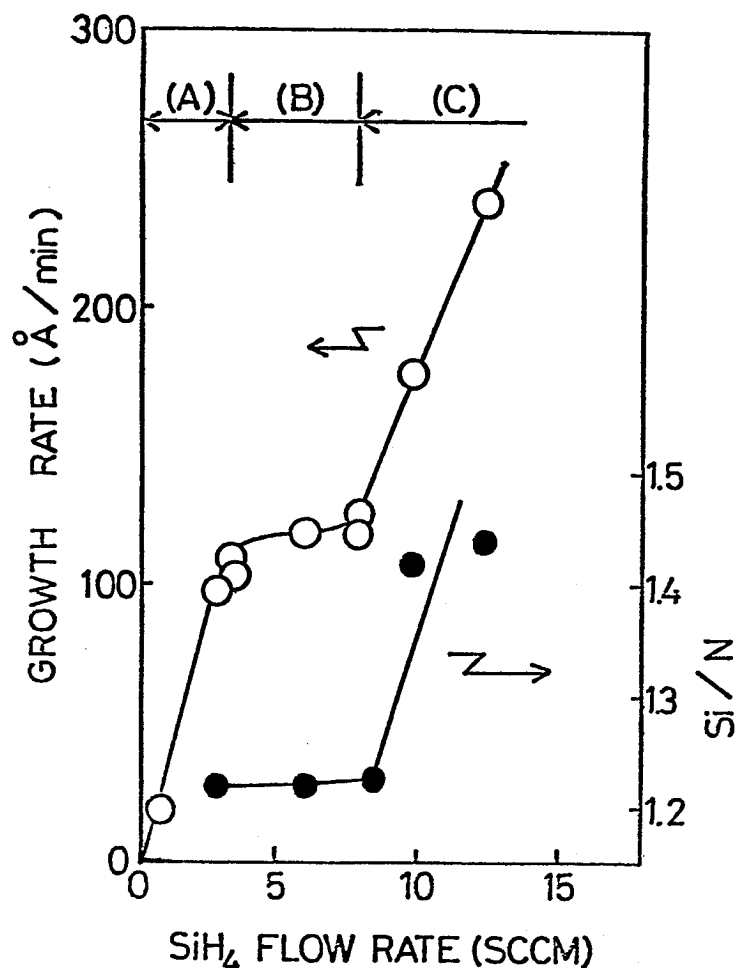


Fig.5-4 Growth rate of Si:N:H films and the compositional ratio of silicon to nitrogen, Si/N, plotted as a function of silane flow rate.

は、 SiH_4 流量に比例しており成長速度が SiH_4 流量で律連工れていることがわかる。領域Bでは成長速度は飽和の傾向を示す。この領域でリーク電流及びspin densityは最小値を示し、trap密度も極小値を示す。(Fig 5-5, 5-6 参照)ここでtrap密度は、MNS構造の容量電圧特性のフラットバンドシフトから求めた。領域Bで成長速度が飽和の傾向を示す理由は、一定に保った NH_3 流量(11.5 sccm)が NH_3 と SiH_4 の反応を制限するためであろう。領域Cでは、再び成長速度は SiH_4 流量と共に増大する。また組成比 Si/N は、 SiH_4 に対して NH_3 が欠乏するため著しく増大する。CVD Si_3N_4 の場合は組成比 Si/N は0.75であり、領域A, Bで得られるPECD SiN

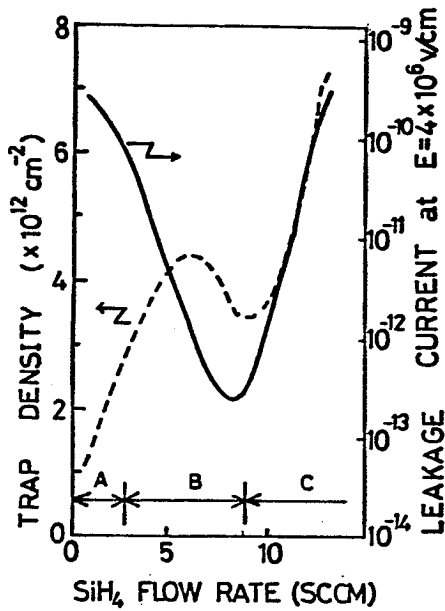


Fig. 5-5 Trap density and leakage current at $E=4 \times 10^6$ V/cm for Al(1mm ϕ)/SiN(~ 1000 \AA)/n-Si($\rho=5$ Ωcm) structures as a function of spin density.

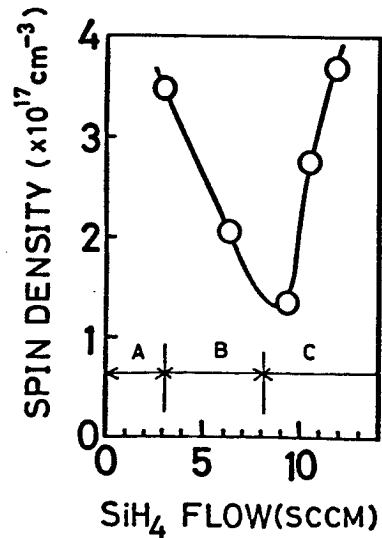


Fig. 5-6 Spin density for PED SiN as a function of silane flow rate.

の組成比 Si/N は見かけ上、化学量論的整合値からずれているように見える。膜中に含まれる 5 at.% 程度の結合水素が組成比に大きな影響を与えているとは考えられない⁽⁸⁾。従ってこのくい違いは Si(LHM) 及び N(KLL) の Auger 比感度の不正確さによるものと考えられる。ここでは組成比の絶対値は問題にせず、相対的变化のみを問題にする。以上の結果より SiH_4 と NH_3 ガスの分解反応について考察する。H α ラインの発光が H_2 ガスの分解によって生じた H 原子からのものであるならば H α ラインの発光強度は、 SiH_4 流量が変化してもほとんど変化しないはずである。これは実験結果と矛盾する。H α ラインの発光強度が SiH 及び NH の濃度の和に大抵は比例することから考えて、 SiH_4 及び NH_3 の分解によって H 原子が生じていると考え方がむしろ合理的である。H-H ボンドの結合エネルギー (104.2 Kcal/mol)⁽⁹⁾ が Si-H ボンド (70.4 Kcal/mol)⁽⁹⁾ 及び N-H ボンドのそれ (93.4 Kcal/mol)⁽⁹⁾ より大きいことから考えて、 SiH_4 及び NH_3 の分解反応が H_2 の分解反応に比べより効率的に起こることが理解される。Fig. 5-7 は膜中に含まれる SiH 及び NH のボンド数 (IR 測定より導出) とプラズマ中の対応する種からの発光強度との関係を示す。領域 B では膜中の、

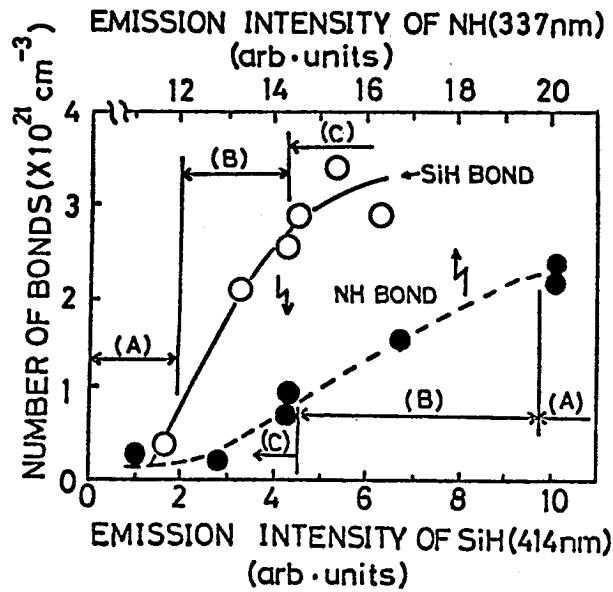


Fig.5-7 The numbers of SiH and NH bonds vs the emission intensities of the SiH(414 nm) band and the NH (337 nm) line.

SiH 及び NH ボンドの数は、それぞれ対応する励起種の発光強度に比例している。このことは、活性な SiH 及び NH 分子が基板表面に輸送され、表面反応によって Si-N ネットワークが形成され、同時に Si-H 及び N-H ボンドが Si 及び N の dangling bond を補償していく形で膜中に形成され、系の Total エネルギーを減少させていると考えられる。¹⁰⁾

§ 5.5 まとめ

SiH₄ と NH₃ の混合ガスのグロー放電プラズマにおいて、Si, SiH, NH, H, H₂ などの活性種からの発光を観測した。膜中に含まれる SiH 及び NH ボンドの数とプラズマ中の SiH 及び NH からの発光強度との関係から、SiH 分子と NH 分子が基板表面で反応して、Si-N 膜が成長していくらしいことがわかった。また SiH₄ 流量を変化させることにより、リーク電流、膜中のトラップ密度、ESR にかかる欠陥密度が制御できることがわかった。問題はリーク電流の最小と膜中のトラップ密度の最小が同時に実現できないことである。

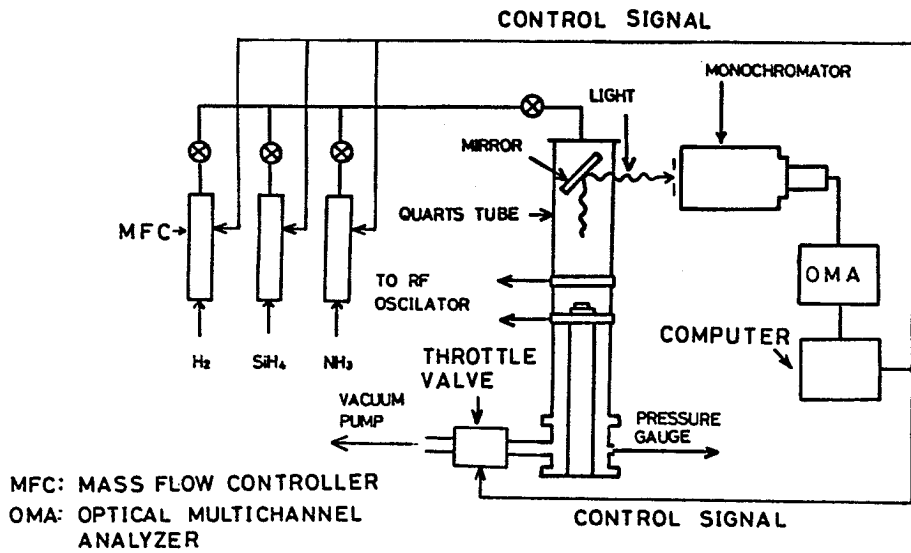


Fig. 5-8 In-process monitoring and control system of plasma-enhanced deposition of SiN film.

る。今後成長機構の解明と同時に電気伝導機構，トラップや欠陥の起源の研究を行なうことによつて、この問題を克服することができると思われる。またプラズマからの発光をモニタしコンピュータを用いて、ガス流量，圧力，RFパワー等を制御することにより、膜厚方向に均一な組成を持つ膜を再現性よく製作できると思われる。
 (Fig. 5-8)

文献

- 1) M. Taniguchi, M. Hirose, T. Hamasaki, and Y. Osaka, Appl. Phys. Lett. 37 787 (1980).
- 2) W.R. Harshbarger and R.A. Porter, Solid State Technol. 21 99 (1978).
- 3) A.R. Striganov and N.S. Sventistskii, Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (Plenum Press, New York, 1968) p. 23.
- 4) A. Richard, E. Bloget, L. Hochard, Ph. Leprince, and J. Marec, Proc. 3rd International Symposium on Plasma Chemistry, edited by P. Fauchais (Universite de Limoges, 1977).
- 5) W.H. Smith, J. Chem Phys. 51, 520 (1969).
- 6) W.L. Wiese, M.W. Smith, and B.M. Miles, Atomic Transition Probabilities (National Stand. Ref. Data System. Washington, 1969).
- 7) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, and Y. Osaka, Proc. 4th Symposium on Ion Sources and Ion Application Technology, edited by T. Takagi (The Institute of Electrical Engineers of Japan, 1980) p. 359.
- 8) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, J. Appl. Phys. 51, 5470 (1980).
- 9) L. Pauling, The Nature of the chemical Bond (Cornel University Press, New York, 1960) 3rd ed., p. 85.
- 10) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, and Y. Osaka, Appl. Phys. Lett. 37, 1084 (1980).

第6章 PEDシリコン窒化膜の特性評価

§ 6.1 緒言

SiH₄とNH₃の混合ガスのグロー放電分解法により作られるPEDSiN膜はMOSLSIのpassivation, 層間絶縁膜などに近年盛んに利用されるようになってきた。今までにPEDSiN膜の組成や屈折率, 内部応力, 密度, 電気抵抗, vibrational spectra などの膜成長条件 (ガス組成, RF power, 基板温度等) への依存性が議論されている。^(1,2) PEDSiN膜には5~10 at.%の結合水素が含まれており, その組成は熱分解SiN膜がSi:Nの二元系であるのに対してSi:N:Hの三元系となっている。したがって電気伝導機構や耐熱性は熱分解SiN膜と比べてかなり異なっていると考えられる。熱分解反応で生成されたCVD SiN膜の電気伝導機構は, 本質的にPoole-Frenkel伝導として解釈できるとするモデル^(3,4)が提出されているが, PEDSiN膜についてはその機構について検討された例がほとんどない。この章ではPEDSiN膜をGaAsMIS構造のゲート絶縁膜として使うことを検討するために組成, 欠陥, 及び電気伝導機構について調べた。

§ 6.2 PEDシリコン窒化膜の組成

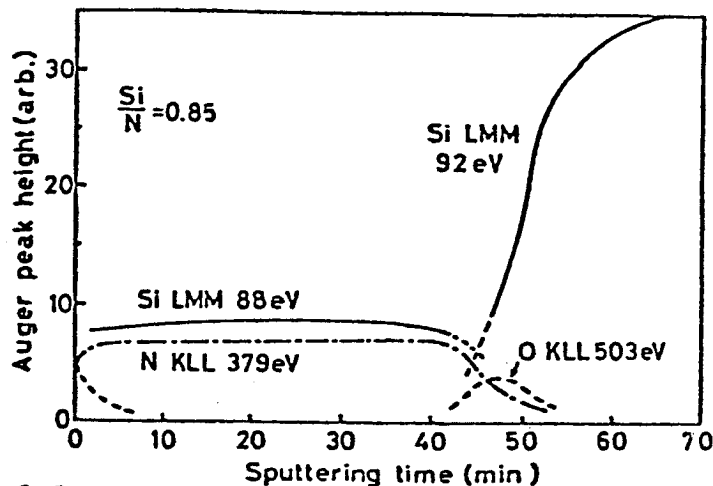


Fig. 6-1

Auger in-depth profile of a 50-nm-thick plasma SiN film on Si substrate.

Fig. 6-1 は 505 \AA SiN 膜の AES による *in-depth profile* である。SiN 中の Si の LMM 遷移及び Si 基板中の Si の LMM 遷移がそれぞれ 8 eV , 92 eV に検出される。両者の微分信号の *peak to peak* は Si/SiN 遷移領域において重なりあうので分離・定量することはむづかしい。深さ方向の組成変化はゆるやかで Si と N の組成比 Si/N は元素のオージェ比感度⁷⁾を用いると平均 0.85 となる。 505 \AA の膜の Si/N は 1.2 であり、厚い膜ほど Si-rich の傾向を示す。また Si/SiN 界面及び表面に見られる微量の酸素はそれぞれ膜成長期の Si 及び SiN 膜の自然酸化膜によるものである。Si/SiN 界面の酸素ピークは 505 \AA の膜の方が 1950 \AA の膜に比べると大きい。SiN 成長中に Si 表面酸化層の酸素原子は界面から膜中へ拡散する結果、界面近くの実効酸素濃度は成長時間の長い、すなわち厚い膜ほど低くなると考えられる。Si/SiN 界面の酸素の存在は、この界面での SiN 膜が、Si:N:H:O (O は微量) の 4 元素となるために障壁高さの変化をもたらす。これは次の章で述べる内部光電子放出によって確かめられた。Si 上の SiN 膜 (11826 \AA) の振動スペクトルから得られる吸収係数を Fig. 6-2 に示す。吸収係数は透過曲線の *back ground* 透過率 T_0 、測定値

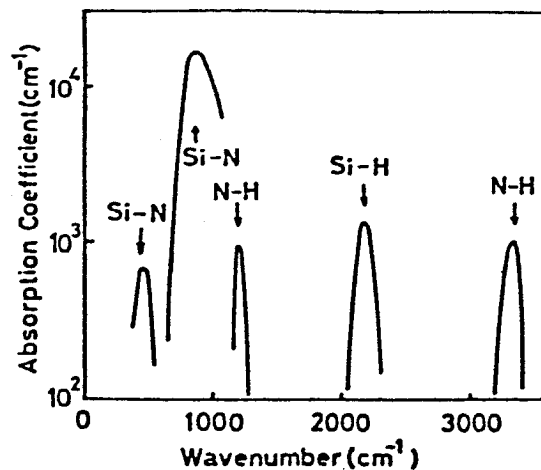


Fig. 6-2 Infrared absorption bands of a 1183-nm-thick plasma SiN film.

を T とすると

$$T = T_0 \exp(-\alpha d) \tag{6-1}$$

ここで α は SiN 膜厚である。3340 cm^{-1} の N-H bond の吸収と 2180 cm^{-1} の Si-H bond の吸収は stretching mode で、これに対しては単純調和振動子の仮定が成り立つので吸収係数から次の式により Si-H 及び N-H bonds の数が評価できる。⁸⁾

$$N = \frac{C n^4}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \alpha(\omega) d\omega \tag{6-2}$$

ここで N = 単位体積当たりのボンド数, C = 光速, n = 屈折率, α = 吸収係数, e_s^* = 考えているボンドの固体中での有効 charge, μ = 換算質量, ω = 光の振動数。定量化際して Si-H bond の有効 charge は Brodsky ら⁸⁾ の結果を用いた。N-H bond の有効 charge はアンモニアの dipole moment を 1.28 D (D: Debye 単位 = 10^{18} esu)⁹⁾ と e_s^* に対する Szigeti の関係より計算される値を用いた。その結果を Table 6-1 に示す。このボンド数の計算値は真値の 2 倍くらいになることがわかっていて⁸⁾ ので膜中に結合水素が 5~10 at.% 含まれていることがわかる。Si-H₂ や Si-H₃ の形で含まれる結合水素は、グロー放電分解法によるアモルファス Si:H alloy において、350°C 程度のアニー

Table 6-1 The numbers of Si-H and N-H bonds in plasma SiN films calculated from the vibrational spectra.

Thickness	Bond	
	Si-H	N-H
1183 nm	$4.0 \times 10^{21}/\text{cm}^3$	$9.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$
970	3.0×10^{21}	6.0×10^{20}
400	2.3×10^{21}	7.0×10^{20}

ルで放出される⁽¹⁰⁾。PEDSiNの場合500℃のアニールでもほとんど吸収係数が変化しないことから結合水素は主としてSi-Hの形で存在すると考えられる。

§ 6.3 PEDシリコン窒化膜中の欠陥

§ 6.3.1 過渡電流法によるトラップの検出

Al/SiN (505 Å) / Si構造のゲートに正の step bias を印加したとき流れる過渡電流はFig. 6-3に示すように変化可る。図の

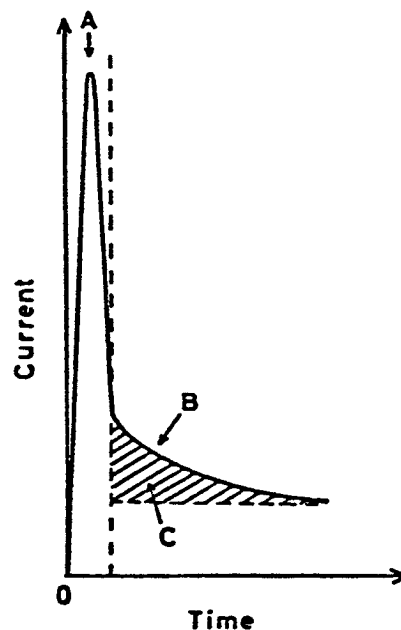


Fig. 6-3 Schematic of transient current to a positive step voltage applied to a MNS structure.

Aの部分 ($0 \leq t \leq t_1$) はMNS容量への充電電流, それ以後のBの部分 ($t \geq t_1$) がSiN中のトラップへの充電電流によるものである。また斜線部分の面積Cからtotal trap濃度が見積もられる。Bの領域の過渡電流はFig. 6-4に示すように最も長い時定数 τ_1 に対応する電流成分 I_1 を全電流 I から差し引き、次に時定数 τ_2 をもつ電流成分 I_2 を定めるという手順によって、通常2~3つの時定数

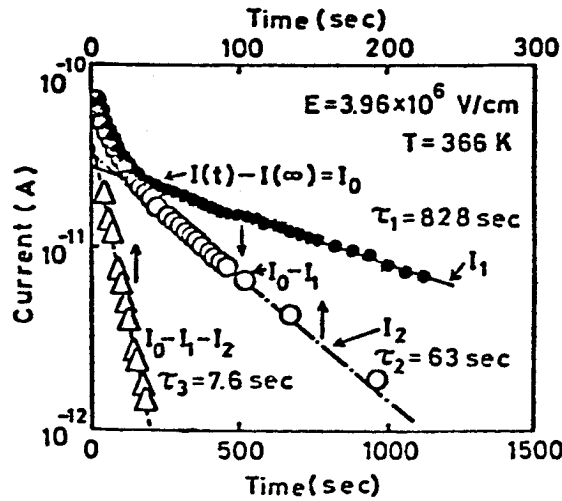


Fig. 6-4 Transient current for an Al/SiN(50 nm)/n-Si structure.

成分に分解される。この時定数の温度依存性 (Fig. 6-5) より trap の活性化エネルギー 0.69 eV 、及び 0.82 eV が得られる。この値は Poole-Frenkel 効果によって低減した実効 trap 深さ Φ_{eff} である。電界のないときの trap 深さ Φ_t は次式で与えられる。¹⁾

$$\Phi_t = \Phi_{\text{eff}} + \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon d}}$$

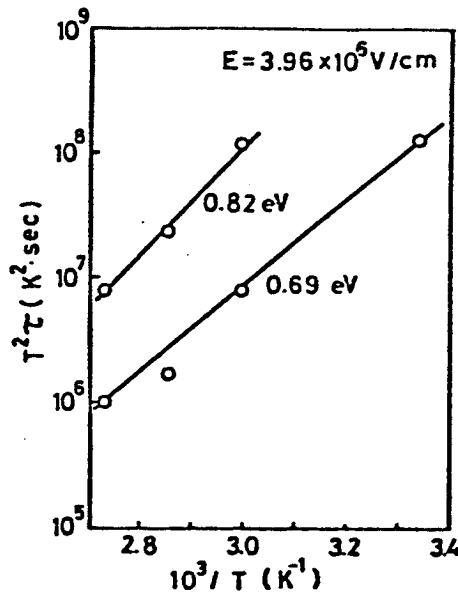


Fig. 6-5 Temperature dependence of the time constant for the transient current of the same sample as shown in Fig. 6-4

ここに q は電子電荷, E_d は鏡像力誘電率である。 E_d は光学的誘電率 $3.8 \epsilon_0$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$ に対応する値) を用い、⁴⁾ 測定電界 $E = 3.96 \times 10^6 \text{ V/cm}$ を用いて $\Phi_t = 1.46 \text{ eV}$ 及び 1.59 eV となる。これらの trap states は § 6.4 で述べる Poole-Frenkel 伝導に寄与していると考えられる。 Fig. 6-3 C の部分の面積から得られる total trap の濃度は $5.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で C-V 特性の flat-band shift から得られた値 $4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ とよく一致する。

§ 6.3.2 ESR 信号を与える構造欠陥

三沢ら¹²⁾ はパルス型中性子回折の実験によって CVD Si₃N₄ では体積率にして 4% 程度の void が存在し、この void のため Si bond は 15%、N bond は 14% dangling bond であることを報告している。一方 PE D Si₃N₄ においては CVD Si₃N₄ で存在するこのような dangling bond の主要な部分はプラズマ反応中に Si₃N₄ にとり込まれる H 原子によって terminate されていると考えられる。^{13,14)} この節では PE D Si₃N₄ 膜中の欠陥密度とその起源を ESR 測定によって明らかにする。また ESR 信号とリーク電流の相関について議論する。試料の製作条件は § 5.2 と同一であるので省略する。得られた膜の典型的な組成はオージェ電子分光及び赤外吸収測定から Si : N : H = 57 : 43 : 6 と推定された。Si rich に見えるのは Anger 比感度の誤差を含むためである。ESR 測定装置は日本電子製 JES-ME-3X である。マイクロ波は X-band, 磁場変調周波数は 100 kHz で測定は室温にて行った。

Fig. 6-6 は PE D Si₃N₄ の ESR 信号の典型的な lineshape (微分信号) を示す。膜中に水素を含まない CVD amorphous Si (a-Si) について測定された ESR 信号が比較のために示されている。CVD a-Si 及び PE D Si₃N₄ の ESR 信号より得られる g -value は共に 2.0055 で一致している。従って PE D Si₃N₄ の ESR 信号の主要な部分は Si の dangling bond に由来すると考えられる

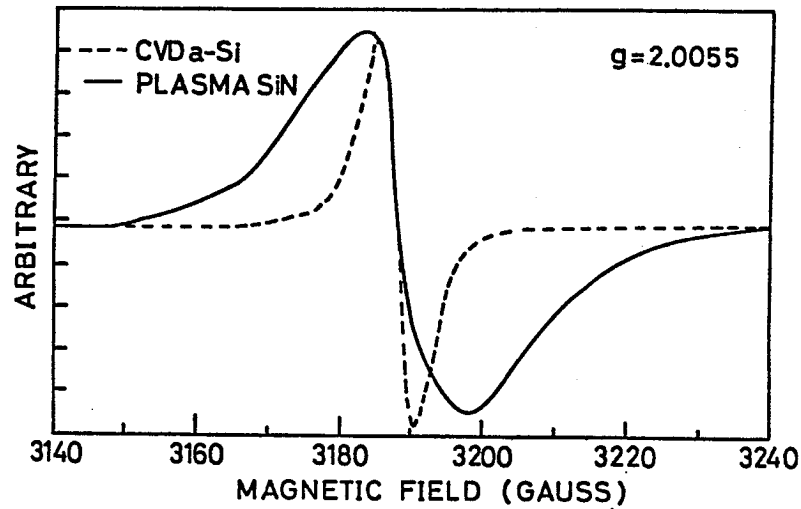


Fig. 6-6 The derivative ESR signals for plasma-deposited Si:N:H and CVD amorphous Si with spin densities of $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

14) N原子は、核スピン1を持つ3本に分離したESR信号が見出されるはずであるが、¹⁵⁾これは観測されな。このことよりN原子のdangling bondはほとんどH原子によってterminateされているらしい。Siのdangling bondが大部分を占めるということは、NHの結合エネルギー¹⁶⁾(97.4 kcal/mol)がSiHの結合エネルギー¹⁶⁾(70.4 kcal/mol)に比べて大きいため膜中のH原子がN原子と結合する傾向が強いことによると考えられる。spin densityは成長条件に依存し、as grown膜で $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の範囲にある。Fig. 6-7にas grown膜のspin densityと ΔH_{pp} (peak-to-peakのライン中)の関係を示す。図にはTitle ¹⁷⁾による $\alpha\text{-Si:H}$ に関するデータを挿入してある。PED SiNのESR信号の半値中は低スピン密度領域($< 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)では、 $\alpha\text{-Si:H}$ のそれの約2倍であるが、高スピン密度領域では差が少なくなる。この理由は、十分には分かっていないが、恐らくSi dangling bondの周りにN原子及びH原子の両方が存在するため、 $\alpha\text{-Si:H}$ に比べて欠陥周辺の局所構造がより複雑なことと関係があると思われる。又PED SiNのESR信号の大きな半値中の原因として、N原子の周りの構造の違いにより、N dangling bondに関連した分離しない hyperfine structureの寄与も完全

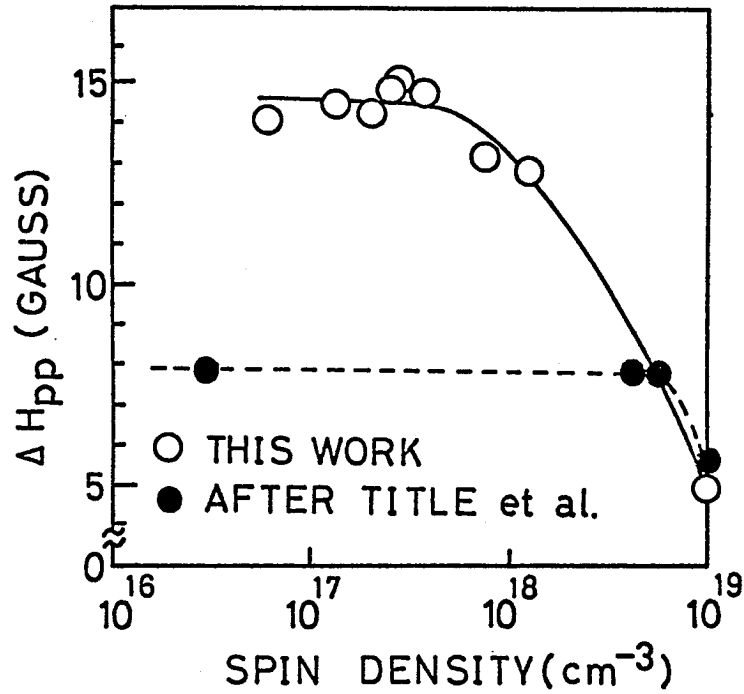


Fig.6-7 The variation of peak-to-peak linewidth, ΔH_{pp} , with spin density for Si:N:H and amorphous Si:H. Silane flow rate for Si:N:H was changed from 2 to 20 accm for changing spin densities.

には否定できない。 Fig. 6-8 (a) は SiN 膜を N₂ 雰囲気中でアニール

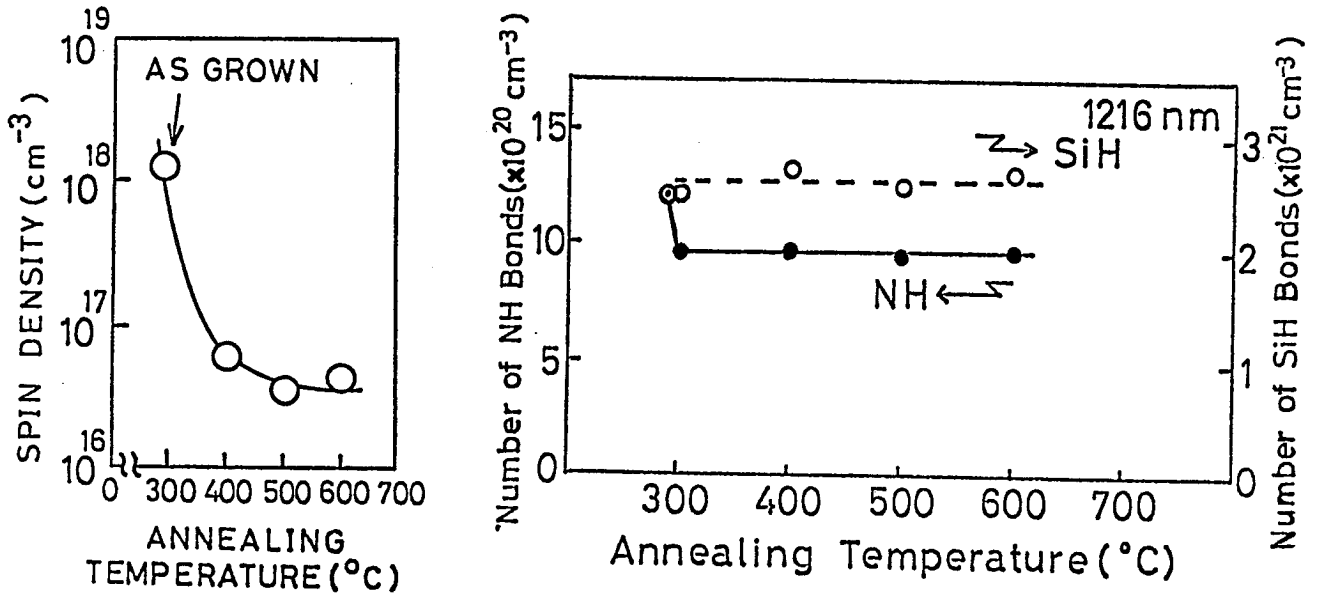


Fig.6-8 (a) Annealing effect of the spin density for a Si:N:H film.

(b) Annealing effect on the numbers of Si-H and N-H bonds calculated from the vibrational spectra.

したときの spin density と $\rho = -$ ル温度の関係を示す。 $\sim 400^\circ\text{C}$ の $\rho = -$ ルで spin density は 10^{18} から $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ まで約一桁減少し、これ以上の温度では 600°C まであまり変化しない。赤外吸収測定によると SiH bond 数は 10^{21} cm^{-3} のオーダーで $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の N_2 $\rho = -$ ルでほとんど変化しない。(Fig. 6-8 (b))¹⁸⁾ 一方 Fig. 6-8 (b) から NH bond 数は成長温度とほぼ同じ 300°C の $\rho = -$ ルで約 25% 減少し 600°C まで不変である。従って、 $\rho = -$ ルによる spin density の減少は、 $\rho = -$ ルによつて N-H bond の一部が分解して生じた H 原子及び N 原子が、Si の dangling bond を補償するためと思われる。現在までに達成された最も低い spin density は N_2 中 400°C にて $\rho = -$ ルした SiN 膜の $3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ である。これは $\alpha\text{-Si:H}$ 膜のそれと比べ約一桁小さい。Fig. 6-9 は spin density とリーク電流の関係を示している。spin density の増加と共にリーク電流が増大する。測定電界強度 $1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ における電気伝導機構が ohmic 伝導であることを確認してあるので、ESR center と ohmic 伝導とは密接な関係があると思われる。ESR center を介する hopping 伝導が

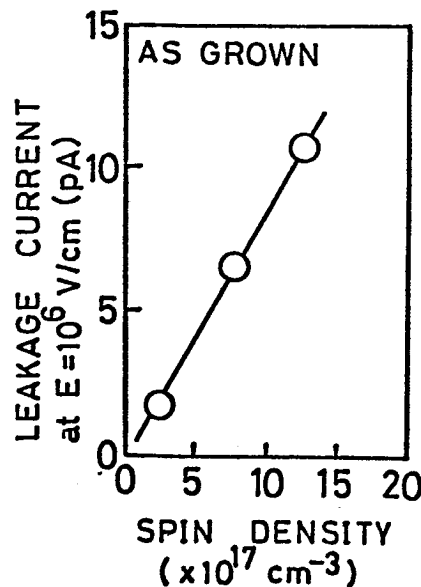


Fig. 6-9: Leakage current through PD SiN at $E=1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ for an Al(1mm ϕ)/SiN($\sim 1000 \text{ \AA}$)/n-Si($\rho=5 \text{ } \Omega\text{cm}$) structure as a function of spin density.

ohmic特性を与えている可能性が示唆される。¹⁹⁾

§ 6.4 PEDシリコン窒化膜の電気伝導機構

本節では特にことわらな限り、top gate に正 bias を印加したときの I-V 特性を論じる。

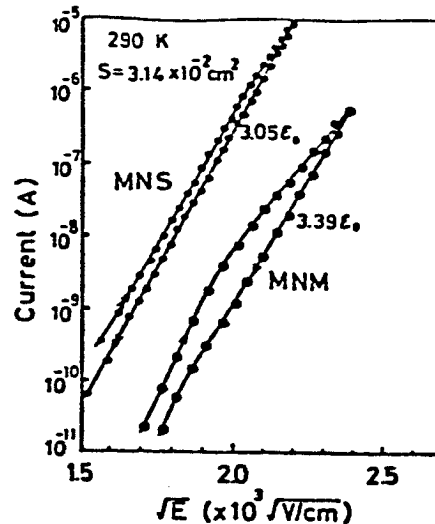


Fig. 6-10 Poole-Frenkel plots of the I - V characteristics for Al/SiN(112 nm)/n-Si(MNS) and Au/SiN(109 nm)/Al(MNM) structures.

Fig. 6-10 は Al/SiN(112 nm)/n-Si(100) 構造及び Au/SiN(109 nm)/Al 構造の I-V 特性の Poole-Frenkel plot である。図に示すように注入形の hysteresis 特性を示す。電界強度を上昇させてゆくと、 $\sim 4 \times 10^6$ V/cm 付近で折れ曲がりを示し、電界強度を下降させてゆくときは、広い範囲(3桁以上)で直線になる。MNM と MNS 構造で電流 order が異なるのは、後述するように Poole-Frenkel 伝導とすれば、trap 深さの違いによると考えられる。MNS 構造(1950 Å Si-N)で印加バイアスに対する flat-band 電圧の変化を、定容量追従法によって測定した結果は、MNOS メモリダイオードと類似の特性を示した。(Fig. 6-11)

この結果より I-V 特性の折れ曲がりを示す臨界電界 ($\sim 4 \times 10^6$ V/cm) 以上で SiN 中の trap states への電子捕獲がほぼ飽和し、記憶される結果、hysteresis 特性が観測されると考えられる。

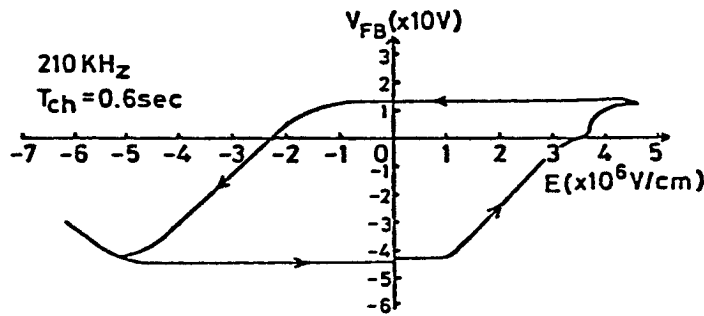


Fig. 6-11 Flat-band voltage vs applied electric field for an Al/SiN(195 nm)/Si structure.

MNSダイオードがMNS構造に近いことは、AESの結果や、SiN/Si界面の障壁高さ(7章)の測定と矛盾しない。電界強度を下降させてゆくときの直線部分の傾きから、誘電率 $3.05\epsilon_0 \sim 3.39\epsilon_0$ が得られる。この値は光学的誘電率 $3.8\epsilon_0$ に近い。一方、Fig 6-10のMNS及びMNM構造のI-V特性を電界下降部分で、Fowler-Nordheim (F-N) plotしてもよく直線にのる。§7.2で述べる内部光電子放出の測定より得られた障壁高さをを用い、さらにガウス型のSiN膜厚のゆらぎを仮定して、F-N plotの直線の傾き及び電流の絶対値を理論式(後述の(6-4)式, (6-5)式)にfitさせることによって、トンネル電子の有効質量 m^* として $0.56 \sim 0.68 m_0$ を得る。(この方法はAppendix参照)ここに m_0 は自由電子の質量である。この値は SiO_2 中の m^* ²⁰⁾ と比べ幾分大きいのが妥当な値である。このように、室温のI-V特性は見掛上、P-F伝導でもF-Nトンネルでも説明できるように見える。しかし次に述べる温度依存性から室温付近においては、P-F伝導が支配的であることが結論される。

Fig. 6-12 (a)は、Au/SiN(397nm)/n-Si構造の、Fig. 6-12 (b)は、Al/SiN(400nm)/Al構造の電流の温度依存性を示している。低温領域の温度依存性の弱い電流成分はF-Nトンネルによるものである。すなわちMNM又はMNS構造において、Metal (Al)又はSiの伝導帯からSiNの伝導帯へのトンネル電流 $I_{M \rightarrow N}$, $I_{S \rightarrow N}$ は、膜厚のゆらぎを考慮すると次の式で与えられる。(Appendix参照)

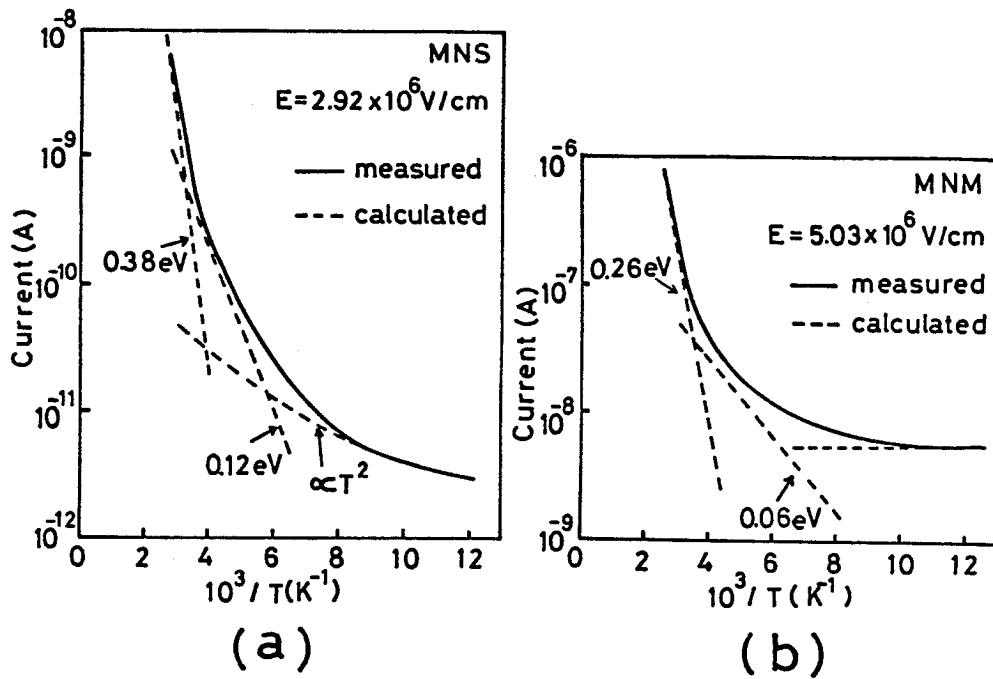


Fig. 6-12 Reciprocal teperature plots of the current for (a) Au/SiN(397 nm)/n-Si and (b) Al /SiN(400 nm)/ Al structure.

$$I_{M+N} = \frac{m_0}{m^*} \left(\frac{q^3 E^2}{8\pi\hbar\phi} \right) \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3\hbar q E}\right) \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3\hbar q E} \frac{\Delta}{S_0} \right)^2\right] \quad (6-4)$$

$$I_{S+N} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3\hbar q E}\right) \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3\hbar q E} \frac{\Delta}{S_0} \right)^2\right] \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] \exp\left(\frac{q\psi_s}{kT}\right) \quad (6-5)$$

ここに $A^* = 4\pi q \langle m \rangle k^2 / \hbar^3$, $\langle m \rangle$ は Si(100) 面からの電子放出に対する実効質量, m^* はトンネル電子の有効質量, ϕ は障壁高さ, E_C は Si の伝導帯の底のエネルギー, E_F は Si のフェルミエネルギー, ψ_s は Si の表面ポテンシャル, E は電界強度, S_0 は平均膜厚, Δ は膜厚のゆらぎを表わす。Metal からのトンネルでは、温度依存性はない。一方、Si からのトンネルでは、表面バンドが十分 accumulate するような bias を印加した時には (6-5) 式の最後の 2 項の積は ≈ 1 となり、電流は T^2 に比例する。Fig. 6-12 (a), (b) の低温領域の

温度依存性は破線の計算値に示すように (6-4)、(6-5) 式をよく満たしている。低温領域のトンネル電流成分を測定値から差引くと、Fig. 6-12 (a), (b) 共に2つの活性化エネルギーを持つ輸送機構が現われる。これはトンネル効果では説明できず、高い活性化エネルギー 0.26 eV 及び 0.38 eV に対応する温度領域の $I-V$ 特性が、Poole-Frenkel plot によく fit することは既に述べた。低い方の活性化エネルギー 0.06 eV 及び 0.12 eV を与える温度領域についても同様である。したがって、これらの活性化エネルギーは P-F 伝導に寄与する trap の深さを与えていると解釈できる。(6-3) 式及び $\epsilon = 3.8 \epsilon_0$ を用いて零電界での trap 深さを求めると、MNM 構造に対して 1.14 eV 及び 0.93 eV が、MNS 構造について 1.05 eV 及び 0.79 eV が得られる。これらの値は § 6.2 で述べた述べた 505 \AA の SiN 中の trap 深さ 1.59 eV 及び 1.46 eV と幾分異なるが、2つの trap level の存在を得た点で共通している。trap 深さのわずかな変化は、オーロ分析によって知られるように、Si/N の組成比が膜厚に依存するため、SiN 膜厚によつて trap の平均深さが異なること、及び基板の違い (Si or Al) によるプラズマからの膜成長機構の違いに帰せられる。

上記の伝導機構について、更に確かめるため、低温領域での $\text{Al}/\text{SiN}(110 \text{ nm})/\text{Al}$ 及び $\text{Al}/\text{SiN}(51 \text{ nm})/\text{n-Si}(100)$ 構造の $I-V$ 特性を F-N 及び P-F plot した結果を Fig. 6-13 (a), (b) に示す。§ 7.2 で述べる障壁高さ ϕ_b と F-N plot の傾き、及び電流の絶対値から求めたトンネル電子の有効質量は、MNM 及び MNS 構造について、それぞれ $0.91 m_0$ 、及び $0.83 m_0$ である。有効質量が幾分大きいのは、trapped charge によつて内部電界が平均電界と異なること、及び障壁高さの不正確さによるかと考えられる。膜厚ゆらぎ割合 Δ/S_0 は 16% 程度であるが、これは障壁高さの局所的なゆらぎをも含んでいる。一方 Poole-Frenkel plot から得られる誘電率は $38 \sim 42 \epsilon_0$ で異常に大きな値となる。以上より、P-F 伝導は高温領域で、F-N トンネルは低温領域で支配的になるが、この温

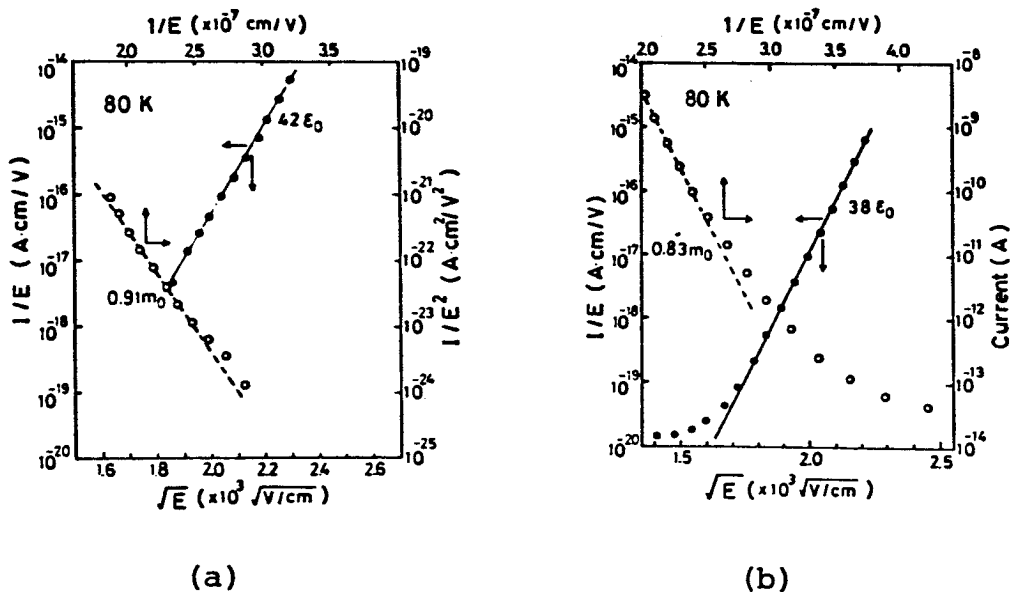


Fig. 6-13 (a) I-V characteristics of an Al/SiN(109 nm)/Al diode at 80 K.
 (b) I-V characteristics of an Al/SiN(50 nm)/n-Si(100) diode at 80 K.

度領域は、Metal/SiN又はSi/SiN障壁高さ、trap濃度と深さなどによって変化する。例えば、障壁高さの高い505ÅのSiN膜をもつMNS構造では、高電界(≧ 4×10^6 V/cm)領域で、室温までF-Nトンネルが支配的である。これはSiN中のtrapへの熱的な電子注入が障壁が高いために、高温まで起こりにくく、P-F伝導の寄与が室温以上でしか大きくならないうことによる。

§ 6.5 まとめ

本節で用いられたPED SiN膜は、Si/Nの組成比から見ると、見掛上Si-richであり、この傾向は厚い膜の方が大きい。しかし、組成比の決定に用いたSi(LMM)及びN(KLL)信号のAuger比感度に不正確さがあるため、組成比の絶対値の信頼性はあまりない。膜中にはSi-H, N-H bondsが各々 $\sim 10^{21}$ cm⁻³のオーダー存在し、これらの結合水素は、過剰Siのdangling bondを補償しているため、

SiN中のトラップ密度は $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と比較的低くおさえられている。膜中のESR信号を与える構造欠陥の主要な部分は、Siのdangling bondと考えられ、Nのdangling bondに由来するESR信号は観測されない。spin densityは $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、 400°C 程度のアニールで約一桁減少する。このESR centerはohmic伝導と密接な相関を持つ。MNM, MNS構造のI-V特性は、臨界電界 ($\sim 4 \times 10^6 \text{ V/cm}$) で折れ曲りを示し、trapped chargeによる内部電界の乱れが生じていることを示唆している。MNM及びMNS構造において、正gate bias時の伝導機構は本質的に同じで、高電界領域ではPoole-Frenkel伝導、低温領域ではFowler-Nordheimトンネルが支配的である。

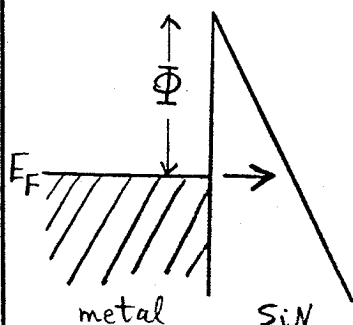
Appendix

Metal又はSiからSiNへの電子のFowler-Nordheimトンネルによる電流は、トンネル確率の計算においてWKB近似²¹⁾を用いて、

$$I = \frac{2\langle m \rangle q k T}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int dE_x \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}}{3\hbar q E} \left[\Phi - (E_x - E_F)^{3/2}\right]\right)$$

$$\times \ln\left[\exp\left(\frac{E_F - E_x}{kT}\right) + 1\right], \quad (\text{A-6-1})$$

となる。ここに E_x は電子の放出面に垂直な方向の運動エネルギー、 Φ は左ルミエネルギー E_F から測った障壁高さ、他の記号はすでに § 6.4 で定義した。低温近似を用いると metal 又は Si から SiN への電子のトンネルによる電流は次のようになる。



$$I_{M \rightarrow N} = \frac{\langle m \rangle}{m^*} \left(\frac{q^3 E^2}{8\pi \hbar \Phi} \right) \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar q E}\right)$$

$$(\text{A-6-2})$$

$$I_{S \rightarrow N} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3kqE}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{q\psi_s}{kT}\right) \quad (A-6-3)$$

(A-6-3) 式における重は、Siの伝導帯の底 E_c から測ったものである。SiN膜が次式に示すガウス形の膜厚ゆらぎを持っているとする。

$$F(s) = \frac{1}{\Delta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(s-s_0)^2}{\Delta^2}\right) \quad (A-6-4)$$

ここに s は局所的な膜厚であり、他の記号は § 6.4 に同じである。(A-6-4) 式と (A-6-2) 又は (A-6-3) 式との積を次の条件の下で s について積分すれば、§ 6.4 の (6-4) 及び (6-5) 式が求まる。

$$s_0 > \frac{2(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3kqE} \Delta^2 + 3\Delta$$

次に Si から SiN への電子のトンネル電流 $I_{S \rightarrow N}$ の F-N plot からトンネル電子の有効質量及び膜厚ゆらぎ割合 Δ/s_0 を求める方法について記す。(6-5) 式より

$$\left. \frac{\partial \ln I_{S \rightarrow N}}{\partial (1/E)} \right|_E = -\frac{4\sqrt{2m^*} \Phi^{3/2}}{3kq} + \frac{\Delta^2}{2s_0^2} \left(\frac{4\sqrt{2m^*} \Phi^{3/2}}{3kq} \right) \cdot \frac{1}{E} \quad (A-6-5)$$

ある電界 E に対して実測される $I_{S \rightarrow N}$, ψ_s , 及び F-N plot の傾きから、(6-5), (A-6-5) 式を連立させて m^* , 及び Δ/s_0 を得ることができる。

金属からのトンネル電流に対しても同様にして m^* 及び Δ/s_0 が求まる。

文献

- 1) E.A. Taft, J. Electrochem. Soc. 118, 1343 (1971).
- 2) R.S. Rosler, W.C. Benzing, and J. Baldo, Solid State Technol. June, 45 (1976).
- 3) A.K. Sinha, H.J. Levinstein, T.E. Smith, G. Quintana, and S.E. Haszko, J. Electrochem. Soc. 125, 601 (1978).
- 4) S.M. Sze, J. Appl. Phys. 38, 2951 (1967).
- 5) C.M. Svensson, J. Appl. Phys. 48, 329 (1977).
- 6) L. Popova, B. Antov, and P. Vitanov, Int. J. Electron. 46, 487 (1979).
- 7) L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, and R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota, 1976), p. 13.
- 8) M.H. Brodsky, Manuel Cardona, and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- 9) R.E. Richards and W.R. Burton, Trans. Faraday Soc. 45, 874 (1949).
- 10) M.H. Brodsky, M.A. Frisch, and J.F. Ziegler, Appl. Phys. Lett. 30, 561 (1977).
- 11) J. Frenkel, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- 12) M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai, and K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids 34, 313 (1979).
- 13) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, J. Appl. Phys. 51, 5470 (1980).
- 14) M.H. Brodsky and R.S. Title, Phys. Rev. Lett. 23, 581 (1969).

- 15) C.J. Ultee, *Phys. Chem.* 64, 1873 (1960).
- 16) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornel University Press, New York, 1960) 3rd ed., p. 85.
- 17) R.S. Title, M.H. Brodsky, and J.J. Cuomo, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W.E. Spear (CICL, University of Edinburgh, 1977) p. 424.
- 18) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, to be published in *Proceedings of the Symposium on Plasma Processing* edited by R.G. Frieser and C.J. Mogab, published by the Electrochemical Society (1981).
- 19) P.G. LeComber, A. Madan, and W.E. Spear, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, edited by P.G. LeComber (Academic Press, London, 1973) p. 373.
- 20) Y. Osaka, M. Hirose, *Oyobutsuri* 45, 968 (1976).
- 21) L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Ch. VII, p. 174, Addison Wesley Book Co. 1958.

第7章 PEDシリコン窒化膜を有する Si & n GaAs MIS 構造

§ 7. 1 緒言

本章では PED SiN 膜を Si 上 & n GaAs 上に成長させた場合の特性について現在までに得られていた結果について述べる。

§ 7. 2 PEDシリコン窒化膜 / Si 界面の障壁高さ

絶縁膜 / 半導体界面の障壁高さは MIS 構造のリーク電流や絶縁耐圧にも関係してくる重要な量である。

内部光電子放出測定装置のブロック図は既に Fig. 4-2 に示した。

Fig. 7-1 に Au / SiN (505 Å) / n-Si 構造を用いて測定した Si / SiN system の内部光電子放出スペクトルの Fowler plot を示す。挿入図から分かるように光電子は Si の価電子帯から励起され SiN の伝導帯を越える過程が支配的である。¹⁾ 従って Fig. 7-1 から Si / SiN の障壁高さはエネルギー軸の切片 3.3 eV から Si の band gap 1.12 eV を差し引いて 2.18 eV と与えられる。Fig. 7-2 は 4000 Å の SiN / Si system の障壁高さの膜中の平均電界依存性を示す。障壁高さのエラ

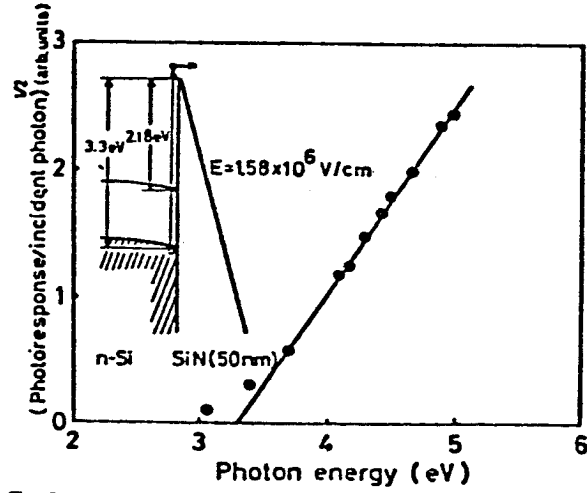


Fig. 7-1 Fowler plot of photocurrent in a Au/SiN(50 nm)/n-Si structure for a positive gate bias ($E = 1.58 \times 10^6$ V/cm).

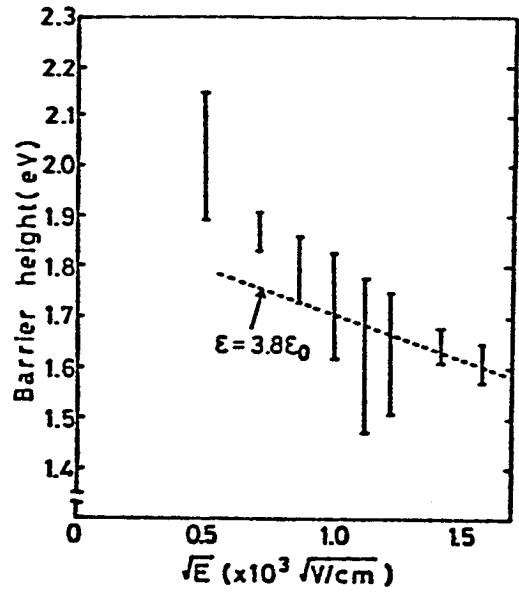


Fig. 7-2 The barrier height at the SiN(400 nm)/Si vs square root of the average field strength E .

バーは光の波長と膜厚が comparable であるため photoresponse に干渉によるうねりが生ずるためのものである。鏡像力効果によって電界の上昇と共に障壁高さの減少が観測される。比較的大きな電界強度 ($1 \sim 2 \times 10^6 \text{ V/cm}$) では、鏡像力誘電率 $3.8 \epsilon_0$ に対応する直線 (図中破線) に近い変化を示すが、低電界側では鏡像力誘電率が見掛上小さくなる。この原因は横軸の平均電界が鏡像力効果が生じる Si/SiN 界面近くの電界強度を正しく与えていないためと考えられる。すなわち界面の電界強度は trapped charge によって平均電界より低められ、この影響が特に低電界領域において顕著であると考え

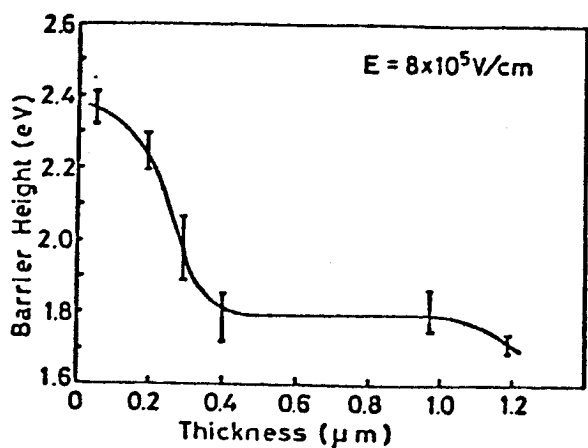


Fig. 7-3 The barrier height at the SiN/Si interface as a function of film thickness.

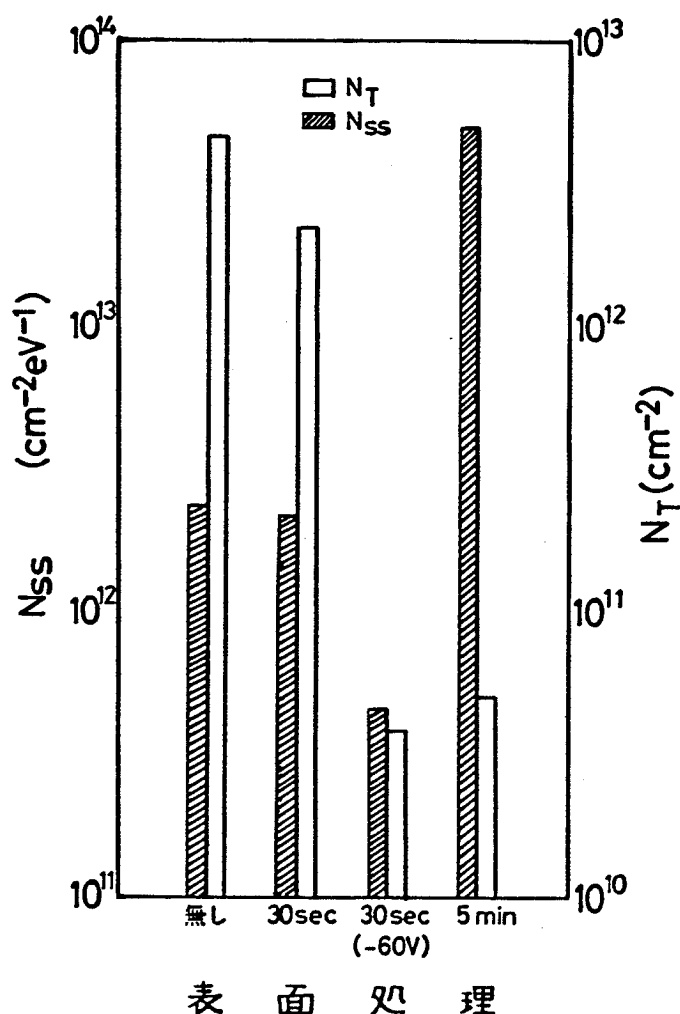
れる。Fig. 7-3 は Si/SiN system の電界強度 $E = 8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ で測定した障壁高さの膜厚依存性を示す。2000 Å 以下の膜厚で障壁高さが急増する傾向がみられる。このことは § 6.2 で述べた、薄い膜ほど SiN/Si 界面近傍に検出される酸素濃度が多いため、界面近くの PED SiN 膜の実効 band gap が増大する結果と考えられる。(oxynitride の band gap は SiN の band gap 4.5 eV より大きい)²⁾

§ 7.3 PED シリコン窒化膜成長前の Si 表面の水素プラズマ処理効果

Si 上へ PED SiN 膜を成長させると、Si 上の自然酸化膜の存在のため、MNS 構造となることは § 6.4 で述べた。このように Si 上の native oxide 除去にカーボン残留の心配のない水素プラズマ処理が有効であることがわかった。

n-Si(111) 基板 ($P = 4 \sim 6 \Omega \text{ cm}$) を水素プラズマ処理した後、PED SiN 膜を成長させて MNS 構造を製作し、窒化膜中のトラップ密度 N_T と界面準位密度 N_{ss} を調べた。水素プラズマ処理は、RF パワー 10 W, ガス圧 1 Torr, 基板温度 290°C で、処理時間 0, 30 sec, 5 分 について行なった。処理時間 30 sec については、基板に -60 V のバイアスを印加したときの効果も調べた。SiN 膜は § 5.4 で述べた、リーク電流最小となる条件で成長させた。

得られた Si MNS 構造の容量-電圧特性は、注入形のヒステリシス特性を示す。このヒステリシスの flat band shift から窒化膜中の実効 trap 密度 N_T を求めた。また Terman 法により界面準位密度を求め、伝導帯下 0.4 eV での値を Fig. 7-4 に示した。処理時間 30 sec の場合は、処理しないサンプルと比べて、 N_T , N_{ss} ともあまり改善されていなり。処理時間 5 分の場合は、 N_T はかなり減少するが、 N_{ss} は著しく増大する。これは、水素プラズマ処理により、 SiO_2 が除去され N_T が減少したが、処理時間が長いため、Si 表面のプラズマ損傷に伴う界面準位密度の増加が起こり、たと

Fig.7-4 Effect of the H_2 plasma treatment.

考えられる。基板に -60V のバイアスを印加した場合には、 30sec の水素プラズマ処理にもかかわらず、 N_T , N_{SS} はともに大きく改善され、 SiN 成長以前の表面処理として水素プラズマ処理が有効なことがわかった。

§7.4 PEDシリコン窒化膜/GaAs界面の特性

現在までに得られている GaAs MNS 構造の $C-V$ 特性について論ずる。Fig.7-5 は、前節と同じ条件で GaAs 表面を 30 秒間水素プラズマ処理した後に、 PED SiN 膜を成長させた GaAs MNS 構造の $C-V$ 特性の周波数分散を示す。一方 Fig.7-6 は、 GaAs 表面を 5 分間水素プラズマ処理したものである。基板は $p\text{-GaAs}(100)$

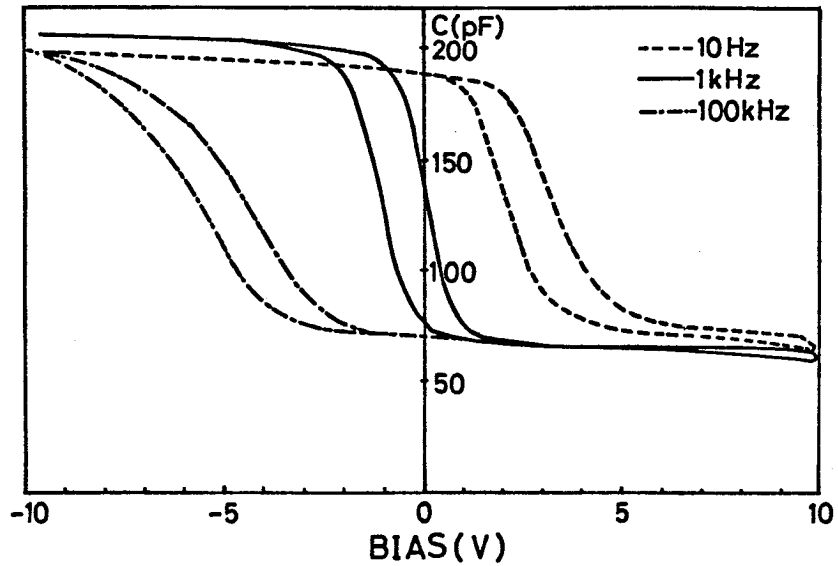


Fig.7-5 C-V curves for GaAs MNS diode treated in H₂ plasma for 30 sec before deposition of SiN film.

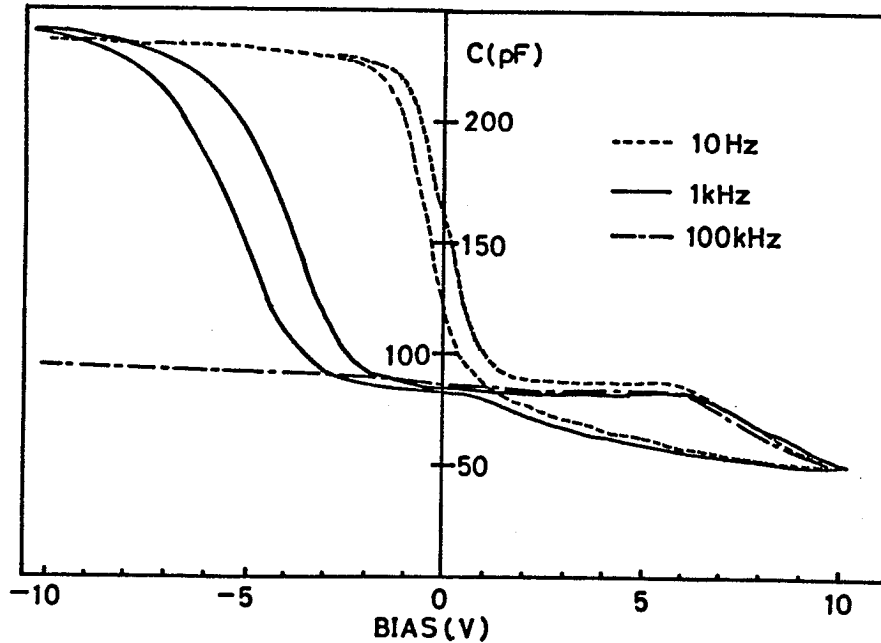


Fig.7-6 C-V curves for GaAs MNS diode treated in H₂ plasma for 5 min. before deposition of SiN film.

$NA = 2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である。この2つのグラフから次のことがわかる。
 (1) 30秒間水素プラズマ処理したサンプルの高周波(100kHz)容量は、大きく変化しているのに対して、5分間処理したサンプルのそれは、極めて少ししか変化していない。
 (2) inversion領域(正バイアス側)でのC-V特性のヒステレシスは、5分処理のサンプルの方が30秒処理のものに比べて

大きい。

(1) のことから、accumulation側の界面準位密度は、5分間水素プラズマ処理することによって、著しく増大しフェルミレベルが、pinningされると思われる。

(2) の原因については、よく理解できない。

§ 7.6 新しい GaAs MIS 構造製作プロセスの提案

第4章までの議論で、酸化膜に替わる良好な絶縁膜の必要なことが述べられた。5章から6章までの結果から、PED SiN膜が何とかゲート絶縁膜として目どが付きそうであることがわかる。筆者らが提案する新しい GaAs MIS 構造製作プロセスは、GaAs のプラズマ表面処理を含むものであり、次の如くである。

Fig. 7-7 に新プロセスの概略を示す。

① HCl プラズマによる反応性プラズマ etching によって、GaAs の表面に存在する native oxide を、基板表面に損傷を与えずに

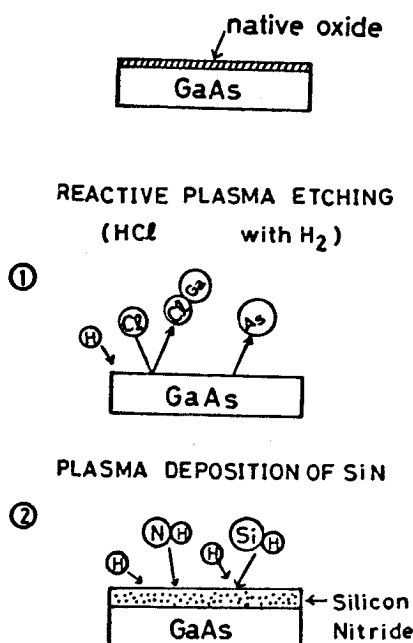


Fig. 7-7 A new process for fabrication of GaAs MIS diode.

取り除く。

- ②表面の再酸化を防ぐため、 H_2 ガスを流したままHClガスを止め、 SiH_4 と NH_3 ガスを反応チャンバ内に導入して、グロー放電分解反応によってGaAs基板上にPED SiN膜を成長させる。

Bayraktarogluら³⁾は、これとよく似た方法でGaAs MNOS構造を製作している。しかし、彼らの方法と筆者の提案するこの方法で、本質的に異なる点は、BayraktarogluらはPED SiN膜成長前に基板の N_2 プラズマ処理を行なっているのに対し、筆者は、HClプラズマによる反応性プラズマ etchingすなわちプラズマは、HClを励起、分解するのみで(実際に、プラズマ放電部分を基板から十分離しておく)基板表面損傷を与えないことである。

§7.6 まとめ

基板に負バイアスを印加して、 H_2 プラズマ処理を比較的短かり時間行なった後に、PED SiN膜を成長させて得たSi MNOS構造は、実効トラップ密度が低く、しかも界面準位密度が低い。また Si/SiN 界面の障壁高さは、界面に酸素が存在することによって増大し、リーク電流も減少する。しかしMNOS構造に近くなるため、実効トラップ密度が高くなる。従ってトラップ密度が低く、リーク電流が小さく、しかも界面準位密度の低いMNOS構造を製作するためには、再びPED SiN膜の成長機構に立ちもどった研究が必要となる。GaAs MNOS構造についての、筆者の提案する新しいプロセスについては、これから成果が期待されよう。

文献

- 1) R. Williams, Phys. Rev. 140, A 569 (1965).
- 2) D.M. Brown, P.V. Gray, F.K. Heumann, H.R. Philipp, and E.A. Taft, J. Electrochem. Soc. 115, 311 (1968).
- 3) B. Bayraktaroglu, W M Theis, and FL Schuermeyer, Insulating Films on Semiconductors, 1979 edited by GG Roberts and MJ Morant, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 50: Chapter 4 p. 280.

結 論

本論文で得られた結論を章毎にまとめれば下記の如くである。

第1章では、本研究を行なうにあたり、その意義と目的を明らかにするため、直接関連するSi MIS及びGaAs MISの研究について、その歴史的背景及び研究の現状を述べ問題点を指摘している。続いて本研究の目的が反転形MISFETを製作するのに十分なほど小さい界面準位密度をもつGaAs/Insulator界面を実現することにあることを述べた。

第2章では、3章以降の議論に必要な基本的理論として、MIS構造のC-V特性、G-V特性、及び表面準位密度分布の求め方について概説した。

第3章では、 Al_2O_3 膜を絶縁膜ともつGaAs MIS構造について述べている。筆者はMBDA Al_2O_3 /GaAsトンネルMIS構造のC-V特性に見られる異状に大きな周波数分散が Al_2O_3 /GaAs界面に存在する高濃度の界面準位によるものであることを最初に指摘し、実際、C-V特性から、Terman法によってgap内の表面準位密度分布を求めた。その結果、midgapから伝導帯にかけて高濃度の界面準位が存在することが明らかになった。この分布はGaAs/陽極酸化膜界面について求めたものと非常によく似ていることが見出され、界面準位の起源がGaAs/native oxideによるものであることが示唆された。次に、200 Å程度の Al_2O_3 膜を持つGaAs MIS構造について Al_2O_3 成長中の、基板冷却効果及び同時にUV照射を行なうたときの効果、 Al_2O_3 成長前の基板アニール効果、 Al_2O_3 成長後のUV照射下アニール効果を調べ多少の改善を得た。しかしながらη形反転層が形成されるほどの顕著な界面準位密度の減少は得られなかった。また Al_2O_3 成長後のアニール効果をオージェ組成分析によって調べ、As及びGa原子が Al_2O_3 膜中に侵入していることを確かめ、さらにAs原子がGa原子に比べて多量に拡散していることを見出した。G-V特性に表われるpeakの位置がアニール温度の上昇と共に正バイアス方向に移動していくこ

とと考え合わせて、 Al_2O_3 膜中のAs原子のdangling bondによって界面準位が形成されるとする新しいモデルを提唱した。

第4章では、native oxide をもつGaAs/陽極酸化膜界面の内部光電子放出測定によってmidgap以上に存在する、界面準位の直接的検証を行なうと同時に、初めて、GaAs/陽極酸化膜界面の障壁高さを決定した。筆者はGaAsの表面に酸化物を被着する方法では、GaAs表面でのnative oxide形成が避けられず、界面準位密度の低減は達成されないと考え、 Al_2O_3 膜に替わる絶縁膜として、 Al_2O_3 膜と同様、イオンに対する障壁効果が大きく、GaAs表面を損傷させないよう低温(300°C以下)で成長できるPEDシリコン窒化膜をとりあげた。

このため、まず第5章でPEDシリコン窒化膜の成長について述べた。窒化膜成長中に初めてプラズマ分光法を用いて、プラズマからの膜成長機構について、新たな知見を幾つか得た。

第6章では、PEDシリコン窒化膜の評価について述べた。PEDシリコン窒化膜について初めて、ESR測定を行ない、膜中の欠陥の起源についてSi dangling bondが主要な部分を占めることを見出した。また、SiN膜の電気伝導機構を調べた。PEDシリコン窒化膜の問題点としてトラップ密度の大きいこと、及びリーク電流が SiO_2 と比べて大きいことがあげられるが、これらの起源及びメカニズムをおさえることによって、改善のための指針を得ることができた。

第7章では、PEDシリコン窒化膜を有するSi及びGaAs M I S構造について得られた結果を述べた。シリコン窒化膜成長前に、Si表面を基板バイアス-60Vで30秒間 H_2 プラズマ処理した。引き続きSi窒化膜を成長させることによって、比較的界面準位密度が低く、トラップ密度も低いSi M I S構造を製作することができた。GaAs M I Sに対しては Al_2O_3 の場合に比べて改善は未だ得られていない。

最後に展望のあるHClプラズマ反応性エッチングを用いる、新しいGaAs M I S構造製作プロセスを提案した。

次に、本研究の結果の中で、ユークで獨創性ありといえるであろう内容をまとめておこう。

- (1) GaAs MIS構造のC-V特性の異状が、高濃度の界面準位によるフェルミレベルのピンニングによることを最初に明らかにした。
- (2) GaAs/陽極酸化膜界面の内部光電子放出測定により、界面準位の存在を直接的に検証した。
- (3) GaAs/陽極酸化膜界面の障壁高さを決定した。
- (4) PEDシリコン窒化膜成長中のプラズマ分光法により、シリコン窒化膜の成長機構について新たな知見を得た。
- (5) PEDシリコン窒化膜中の構造欠陥について、最初にESR測定による研究を行ない、Si dangling bondが主要な欠陥であることを明らかにした。

(6) PEDシリコン窒化膜の電気伝導機構を明らかにした。

また、研究成果の工学的意義をまとめると次のようになる。

- (1) GaAs MIS構造の製作にあたり、Si以上にSiの表面処理が重要な位置を占めることを明らかにした。
- (2) 内部光電子放出測定がMIS構造の界面の研究に有効であることを改めて確認した。
- (3) プラズマ分光法を用いたプラズマのIn-process monitoringによる制御の有効性を示した。この方法はplasma enhanced depositionに優れた再現性、安定性を与えると考えられる。
- (4) PEDシリコン窒化膜中の欠陥の起源及び電気伝導機構を明らかにし、また成長メカニズムに対する知見を得ることにより、より優れた特性のPEDシリコン窒化膜製作のための指針を得ることができた。

PEDシリコン窒化膜はプラズマ etching が容易で dry process が可能なため、VLSIの製作processに必要なものとして注目されているが、本研究の工学的意義はこのような分野においても重要である。

最後に、今後の研究の展望について述べよう。

GaAs MIS構造の製作は現在いろいろな方法が試みられているが、GaAs表面はSiに比べ著しく不安定であると思われ、一筋縄ではい

かないと筆者は考えている。今後一層地道なGaAs / Insulator 界面の研究が続けられねばならないと思われる。また plasma enhanced deposition については、その成長メカニズムについて不明な点が多く、今後の plasma technology の発展のためにもより一層の努力が必要である。

謝 辞

本研究の遂行なすびに本論文の作製にあたり、終始御懇切な御指導と御鞭達を頂きました広島大学教授理学博士大坂之雄先生、同助教教授工学博士広瀬全孝先生、同助手申下俊夫先生に心から感謝の意を表わします。本研究の一部は三菱電機吉原務氏、阿部東彦氏の協力を得て行われたものでありここに深く感謝します。本論文の4章をまとめるに当たって御協力及び有益なご教示をいただきました北海道大学教授工学博士長谷川英機先生、同助手沢田孝幸先生に感謝の意を表わします。

更に本研究を進めるに当り、有益な御討論をいただいた広島大学大坂研究室の諸氏にお礼申し上げます。

参 考 论 文

LIST OF PUBLICATIONS

1. M. Hirose, S. Yokoyama, and Y. Osaka, "Surface States in GaAs Tunnel MIS Structures," *phys. stat. sol. (a)* 42, 483-488(1977).
2. S. Yokoyama, K. Yukitomo, M. Hirose, and Y. Osaka, "GaAs MOS Structures with Al₂O₃ Grown by Molecular Beam Reaction under UV Excitation," *Thin Solid Films*, 56, 81-88(1979).
3. S. Yokoyama, K. Yukitomo, M. Hirose, and Y. Osaka, "GaAs MOS Structures with Al₂O₃ Grown by Molecular Beam Reaction," *Surface Science*, 86, 835-840(1979).
4. S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, "Characterization of Plasma-Deposited Silicon Nitride Films," *J. Appl. Phys.* 51, 5470-5474(1980).
5. S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, "Characterization of Plasma Deposited SiN Films," to be published in *Proceedings of the Symposium on Plasma Processing* edited by R.G. Frieser and C.J. Mogab, published by the Electrochemical Society, and presented at 157th Society Meeting St. Louis, Missouri, May 1980.
6. S. Yokoyama, M. Hirose, Y. Osaka, T. Sawada, and H. Hasegawa, "Internal Photoemission in the Anodic Oxide/GaAs Interface," *Appl. Phys. Lett.* 38, 97(1981).
7. S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka, "Electron Spin Resonance in Discharge-Produced Silicon Nitride," *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 20 No. 1 L 35(1981).

8. S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka, "Optical Emission Spectroscopy of the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ Plasma During the Growth of Silicon Nitride," to be published in Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 20 No. 2 (1981).

9. 横山, 梶原, 広瀬, 大坂, 吉原, 阿部, "Plasma CVD SiNの characterization" 信学技報 SSD 79-98 (1980)

その他: 応用物理学会学術講演会発表件数 11件

phys. stat. sol. (a) **42**, 483 (1977)

Subject classification: 13.3; 22.2.1

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University¹⁾

Surface States in GaAs Tunnel MIS Structures

By

M. HIROSE²⁾, S. YOKOYAMA, and Y. OSAKA

Thin Al_2O_3 films are grown on GaAs by low temperature reaction between O_2 and Al molecular beams. A high quality of the films is confirmed from the analysis of tunneling current and capacitance-voltage ($C-U$) characteristics of $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(\approx 100 \text{ \AA})/\text{Al}$ structures. High frequency $C-U$ characteristics of $\text{p-GaAs}(100)/\text{Al}_2\text{O}_3(\approx 100 \text{ \AA})/\text{Al}$ structures are in agreement with theoretical predictions. V-shape surface state density distributions and midgap state density of $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{eV}$ at the GaAs/ Al_2O_3 interface are obtained from the frequency dispersion of the $C-U$ characteristics. A very high density of surface states ($> 10^{13}/\text{cm}^2\text{eV}$) is found at 0.5 eV below the conduction band edge.

Dünne Al_2O_3 -Filme können durch Reaktion von O_2 - und Al-Molekularstrahlen bei relativ niedrigen Temperaturen auf GaAs-Substrate erhalten werden. Kapazitäts-Spannungs-Charakteristiken ($C-U$) und Tunnelstrom-Experimente von $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3(\approx 100 \text{ \AA})/\text{Al}$ -Strukturen zeigen eine sehr gute Qualität der Al_2O_3 -Filme. Hochfrequenz- $C-U$ -Messungen an $\text{p-GaAs}(100)/\text{Al}_2\text{O}_3(\approx 100 \text{ \AA})/\text{Al}$ -Strukturen sind in Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen. Die Oberflächenzustandsdichte ist in der Mitte der Bandlücke minimal ($\approx 2 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{eV}$) und steigt zum Valenz- und Leitungsband hin an. 0,5 eV unterhalb der Leitungsbandkante wird eine sehr hohe Zustandsdichte ($> 10^{13}/\text{cm}^2\text{eV}$) für Grenzflächenzustände gefunden.

1. Introduction

Considerable amount of studies [1 to 6] on GaAs/insulator systems have been done for the purpose of surface passivation of GaAs active devices or fabrication of GaAs MISFET's. Many of the workers have observed remarkable a frequency dispersion of capacitance in their MIS structures. Even in the case of the GaAs/anodic oxide system, which is believed to be a promising system for production of GaAs MIS structures [4], a strong frequency dispersion of capacitance has been observed for samples on n-GaAs substrates [5, 6]. The origins of such frequency dispersion have not yet been well understood [1, 5]. On the other hand, there is increasing interest in a very thin (tunnelable) insulator on GaAs from the view-point of application to highly efficient GaAs solar cells [7] or opto-electronic devices [8].

At the present status, however, our knowledge on the GaAs/insulator interface is still limited.

This paper describes a new method to prepare thin Al_2O_3 films on GaAs and the determination of the surface state density distribution at the GaAs/ Al_2O_3 interface. The origin of the frequency dispersion of capacitance is discussed briefly.

2. Experimental Results

A thin Al_2O_3 layer has been deposited on a GaAs substrate in vacuum using low-temperature ($< 100^\circ\text{C}$) reaction between O_2 and Al molecular beams. The oxygen

¹⁾ Hiroshima 730, Japan.

²⁾ Present address: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7000 Stuttgart 80, BRD; on leave from Hiroshima University.

gas is admitted close to the GaAs surface through a 1/8 in. stainless steel tube until the total pressure increases to 10^{-6} Torr from the background pressure of 10^{-7} Torr. The pumping system consists of an ion pump (40 l/s) and a Ti sublimation pump (1000 l/s). The evaporation rate of Al is controlled around $10 \text{ \AA}/\text{min}$. In order to examine the quality of the obtained Al_2O_3 films, we have deposited similar films onto Si substrates maintained at room temperature and subsequently heat-treated at 300°C in 1 atm O_2 for 1 h. This heat treatment is not essential for preparing Al_2O_3 films, but it has a favourable effect on the quality of the films.

2.1 Al_2O_3 films on Si

The oxide thickness of a Si/thin ($\approx 100 \text{ \AA}$) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structure has been measured by a quartz oscillator during deposition of Al_2O_3 , being in good agreement with the accumulation capacitance of the sample if we suppose a relative dielectric constant of 8.0 for the Al_2O_3 film and the presence of a native SiO_2 film ($\approx 10 \text{ \AA}$ thick) formed after etching Si [9]. The weak hysteresis observed in capacitance-voltage ($C-U$) characteristics is due to electrons trapped in the Al_2O_3 film or at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{native SiO}_2$ interface. Capacitance- and conductance-voltage curves have no significant frequency dispersion except in the bias range where distinctive frequency dispersion arises from the surface states of Si as in the case of the Si/ SiO_2 interface [10]. The surface state density distributions of Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structures are obtained using the Kar-Dahlke method [11]. The results are similar to those for the Si/thin SiO_2 interface [10]. The effective barrier height between the conduction band edge of Si and Al_2O_3 has been estimated to be 2.0 eV from the analysis of band-to-band tunneling current for p-Si/thin ($\approx 100 \text{ \AA}$) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structures [12].

From these results, the good quality of thin Al_2O_3 films on Si substrates has been confirmed. Then, thin Al_2O_3 layers have been deposited onto GaAs(100) substrates at room temperature and heat-treated at 300°C in 1 atm O_2 for 1 h. It should be noted that deposition of a thin layer of Al onto Si or GaAs and subsequent oxidation of the film at 300°C give no satisfactory results.

2.2 $C-U$ characteristics of GaAs tunnel MIS structures

Fig. 1 shows $C-U$ curves of a n-GaAs(100)/ 24 \AA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structure at various frequencies.³⁾ $C-U$ curves at higher frequencies than 200 kHz are not shown, since they are almost identical with the one for 200 kHz. Such a large frequency dispersion as seen in Fig. 1 and a significant amount of hysteresis have been observed also in other samples with thicker ($\approx 100 \text{ \AA}$) Al_2O_3 films. The Al_2O_3 film itself has no remarkable frequency dispersion of the capacitance as confirmed by Si/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structures.

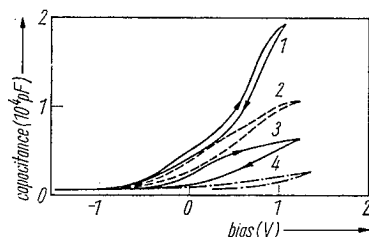


Fig. 1. Capacitance-voltage characteristics of a n-GaAs(100)/ 24 \AA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structure at various frequencies: (1) 10 Hz, (2) 100 Hz, (3) 10 kHz, (4) 200 kHz. Al gate diameter 1 mm and carrier concentration $n_0 = 1.28 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Te-doped); sweep rate: 0.1 V/s

³⁾ The surface of the GaAs substrate was etched by a methanol-Br solution or by $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$. Different etching solutions gave similar results.

In addition, it is unlikely that the GaAs surface layer is damaged during the deposition of Al_2O_3 or the heat treatment at 300°C . Therefore, one possible origin of the frequency dispersion could be attributed to the GaAs surface. In Fig. 2a, we show $C-U$ characteristics of a MIS structure on a p-GaAs(100) substrate. The $C-U$ curves in the strong-accumulation region are not shown because a large tunneling conductance restricts an accurate measurement of the capacitance. The breakdown field strength of the Al_2O_3 film exceeds 3×10^6 V/cm. The $C-U$ curve at 1.6 MHz indicates that the change of the surface potential on p-GaAs is much larger than that on n-GaAs. Frequency dispersion of the capacitance still remains, but the hysteresis of the $C-U$ curve is small. Hydrogen annealing (300°C , 1 h) of this sample reduces the frequency dispersion and increases the hysteresis (Fig. 2b).

3. Discussion

The theoretical $C-U$ curve⁴⁾ of a p-GaAs MIS structure with no surface states agrees fairly well with experimental trace at 1.6 MHz as can be seen in Fig. 2b. This indicates a change of the surface potential from accumulation to inversion, which could not be obtained in n-GaAs MIS structures as confirmed from the $C-U$ curve at 200 kHz in Fig. 1.

The origin of the large frequency dispersion of $C-U$ characteristics is often attributed to deep traps introduced near the GaAs surface during deposition of an insulating film [3]. However, this is not the case for our samples because of the relatively low temperature process of sample fabrication. In our discussion we should take into account the presence of a very thin (≈ 15 Å thick) layer of native oxide formed before depositing Al_2O_3 [13] and the observed large difference of the frequency dispersion between n-GaAs and p-GaAs MIS structures. These facts suggest strongly that the surface states are located in the native oxide/GaAs interfacial region. During the heat treatment of a sample, the native oxide might react with the Al_2O_3 to a certain extent, but the interface of native oxide/GaAs will be unchanged. In order to explain the remarkable frequency dispersion of n-GaAs MIS structures, we suppose that a large number of surface states exist at the native oxide/GaAs interface and are distributed mainly in the energy range above the midgap.

For a more quantitative discussion we now consider an equivalent circuit for GaAs tunnel MIS structures (Fig. 3) and determine the surface state density distributions from $C-U$ characteristics. The surface state capacitance C_p has the following fre-

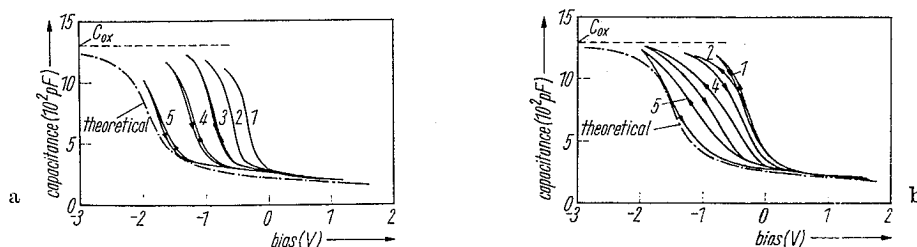


Fig. 2. Capacitance-voltage curves: a) As-grown p-GaAs (100)/73 Å $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ structure. Al gate diameter 0.5 mm and carrier concentration $p_0 = 8.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Zn-doped). b) After hydrogen annealing at 300°C for 1 h. (1) 100 Hz, (2) 1 kHz, (3) 10 kHz, (4) 100 kHz, (5) 1.6 MHz

⁴⁾ The theoretical $C-U$ curve was calculated by the standard MOS theory using known oxide thickness and carrier concentration (see, for example, [15]).

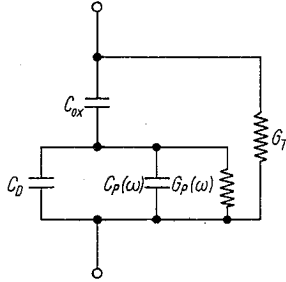


Fig. 3. Equivalent circuit of GaAs tunnel MIS structures. G_T denotes the tunneling conductance through the MIS structure and G_P the surface state conductance

quency dependence [14]:

$$C_P = \frac{q^2 N_{ss}(\Psi_s)}{\omega\tau} \tan^{-1}(\omega\tau). \quad (1)$$

Here, Ψ_s is the surface potential of GaAs, N_{ss} the surface state density, and τ the surface state charging time constant depending exponentially on Ψ_s .

a) For the high-frequency limit, $\omega\tau \gg 1$, C_P becomes much smaller than the depletion layer capacitance C_D . Hence, the two-terminal capacitance C is given by the following equations:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_D}, \quad (2)$$

$$C_D = \left[\frac{q\epsilon_s N}{2(\Psi_s - kT/q)} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

where C_{ox} is the capacitance of oxide, N the impurity concentration of GaAs, and ϵ_s the permittivity of GaAs.

b) For the low-frequency limit, $\omega\tau \ll 1$,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_P + C_D}. \quad (4)$$

Here, $\omega C_{ox} \gg G_P$ is assumed. The small and slowly varying values of the high-frequency capacitance in Fig. 1 indicate that the surface potential of n-GaAs remains in the depletion region even at positive biases above 1 V and the change of Ψ_s with applied bias is very small. For such Ψ_s , $C_P(\omega)$ increases remarkably with decreasing frequency. Therefore, the two-terminal capacitance approaches C_{ox} at low frequency, but no majority carrier accumulation occurs on the GaAs surface.

In order to determine the surface potential of the sample in Fig. 1, the depletion layer capacitance C_D at 200 kHz is fitted to (3), giving the relation between Ψ_s and the applied voltage (Fig. 4). The surface state capacitance C_P is derived from

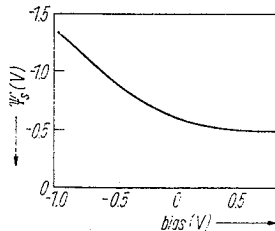


Fig. 4. Bias dependence of the surface potential for the sample shown in Fig. 1

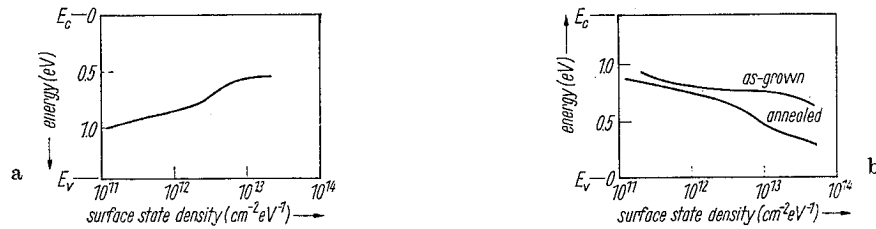


Fig. 5. Surface state density distribution: a) the sample in Fig. 1, b) the samples in Fig. 2 a and b

(4) using the $C-U$ curve for 10 Hz in Fig. 1. The surface state density distribution, determined in this way, is shown in Fig. 5a. The large density of surface states ($> 10^{13}/\text{cm}^2 \text{ eV}$) at 0.5 eV below the conduction band edge results in pinning of the Fermi level at the n-GaAs surface and prevents majority carrier accumulation in the surface layer. This density distribution of surface states compares well with that of n-GaAs/anodic oxide/metal structures [5].

Fig. 5b gives the surface state density distributions for the sample on a p-GaAs substrate used for the measurements shown in Fig. 2 a and b. Obviously, hydrogen annealing reduces the density of surface states. The surface state distribution for the GaAs/ Al_2O_3 interface is shown in Fig. 6 together with that for the Si/ Al_2O_3 interface obtained using the Kar-Dahlke method. A minimum density of states appears near the midgap in both cases. The surface state density of Si saturates near the band edge in the order of $10^{12}/\text{cm}^2 \text{ eV}$. The surface state density of GaAs below the midgap will probably saturate in the order of $10^{13}/\text{cm}^2 \text{ eV}$ because the flat band and the accumulation region are observed in the $C-U$ curves of the p-GaAs MIS structure (Fig. 2). However, a very high density of states exists above the midgap. The presence of such a high density of surface states could be related to the existence of a thin native oxide layer on GaAs. This is because the growth of a native oxide layer after etching a GaAs substrate causes generation of unsaturated bonds or nonstoichiometry at the GaAs surface. It should be emphasized that a n-GaAs/anodic oxide interface [5] has a similar distribution of surface states as the n-GaAs/ Al_2O_3 interface. Surface states at both interfaces are much reduced by H_2 annealing. We believe that the presence of a thin native oxide layer on GaAs causes a considerable amount of interface states especially in the energy range above the midgap. Therefore, it seems probable that the anodic oxidation process for GaAs has some limitations to realize a very low density of the surface states. A strict examination of these speculations will be made using a MIS structure prepared by molecular beam epitaxy of GaAs and subsequent deposition of Al_2O_3 onto the clean surface, avoiding the formation of a native oxide at the surface.

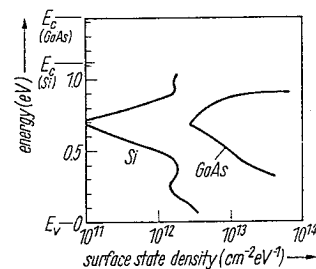


Fig. 6. Density-of-state profiles of surface states for Si(111)/ Al_2O_3 and GaAs(100)/ Al_2O_3 interfaces

Acknowledgements

The authors thank K. Yukiitomo for his assistance in the experimental work. We are also grateful to G. Abstreiter for his critical reading of the manuscript. A part of this work was supported by the Research Grant-in-Aids (Special Research Project "Surface Electronics") from the Ministry of Education.

References

- [1] J. A. COOPER, JR., E. R. WARD, and R. J. SCHWARTZ, *Solid State Electronics* **15**, 1219 (1972).
- [2] R. A. LOGAN, B. SCHWARTZ, and W. J. SUNDBURG, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1385 (1973).
- [3] T. MIYAZAKI, N. NAKAMURA, A. DOI, and T. TOKUYAMA, *Japan. J. appl. Phys., Suppl.* **2**, 441 (1974).
R. P. H. CHANG and A. K. SINHA, *Appl. Phys. Letters* **29**, 56 (1976).
T. SUGANO and Y. MORI, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 113 (1974).
- [4] H. HASEGAWA, K. E. FORWARD, and H. L. HARTNAGEL, *Appl. Phys. Letters* **26**, 567 (1975).
H. L. HARTNAGEL, *J. Vacuum Sci. Technol.* **13**, 860 (1976).
- [5] T. SAWADA and H. HASEGAWA, *Electronics Letters* **12**, 471 (1976).
- [6] J. E. STANNARD, T. A. KENNEDY, and B. P. MCCOMBE, *J. Vacuum Sci. Technol.* **13**, 869 (1976).
- [7] R. J. STIRN and Y. C. M. YEH, *Appl. Phys. Letters* **27**, 95 (1975).
- [8] M. D. CLARK, S. BAIDYARROY, F. RYAN, and J. M. BALLANTYNE, *Appl. Phys. Letters* **28**, 36 (1976).
- [9] R. J. ARCHER, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 619 (1957).
- [10] M. HIROSE, S. HIRAKI, T. NAKASHITA, and Y. OSAKA, *Japan. J. appl. Phys.* **14**, 999 (1975).
- [11] S. KAR and E. DAHLKE, *Solid State Electronics* **10**, 865 (1967).
- [12] Y. OSAKA and M. HIROSE, *Oyobutsuri* **45**, 968 (1976) (in Japanese).
- [13] A. C. ADAMS and B. R. PRUNIAUX, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 408 (1973).
- [14] E. H. NICOLLIAN and A. GOETZBERGER, *Bell Syst. tech. J.* **46**, 1055 (1967).
- [15] S. M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York 1969.

(Received May 9, 1977)

GaAs MOS STRUCTURES WITH Al_2O_3 GROWN BY MOLECULAR BEAM REACTION UNDER UV EXCITATION

S. YOKOYAMA, K. YUKITOMO, M. HIROSE AND Y. OSAKA

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University, Hiroshima 730 (Japan)

(Received March 29, 1978; accepted May 24, 1978)

Thin Al_2O_3 films were grown at room temperature on GaAs and silicon by a photochemical reaction between aluminium and oxygen molecular beams excited by UV light. Except for a small dispersion of the dielectric constant, the high quality of the films is confirmed from the electronic properties of p-Si metal-oxide-semiconductor (MOS) structures. The capacitance-voltage and conductance-voltage characteristics of the GaAs MOS structures are found to be remarkably improved by annealing in a hydrogen atmosphere before and after Al_2O_3 growth for n-type and p-type specimens, respectively. This behaviour is explained by a new model of surface states associated with dangling bonds of arsenic atoms in the oxide.

1. INTRODUCTION

In spite of the increasing need to passivate GaAs surfaces, a really promising way of growing oxides on GaAs has not yet been found. Native oxides on GaAs made by anodic oxidation¹ or plasma oxidation² and insulating films formed on GaAs by chemical vapour deposition³ or sputtering⁴ have different structural and interfacial properties. The native oxide-GaAs interface moves into the crystal during the oxidation and the stoichiometry at the interface appears to be uncontrollable owing to the different oxidation rates of gallium and arsenic atoms. Furthermore, the deposition of insulators on GaAs is usually carried out at high substrate temperatures and results in a non-stoichiometric interface because of the high vapour pressure of arsenic atoms in the GaAs. The electronic properties of GaAs metal-insulator-semiconductor (MIS) structures prepared by these procedures, however, have some common features: (1) there is a large frequency dispersion of the capacitance particularly for n-GaAs MIS structures; (2) the inversion capacitance is greater than that calculated from the substrate carrier concentration¹.

In this paper we describe the electrical properties of GaAs MOS structures with Al_2O_3 films grown on room temperature substrates by a photochemical reaction between aluminium and oxygen molecular beams excited by UV light. A new model of surface states is discussed as a consistent explanation of the observed behaviours of our metal-oxide-semiconductor (MOS) structures.

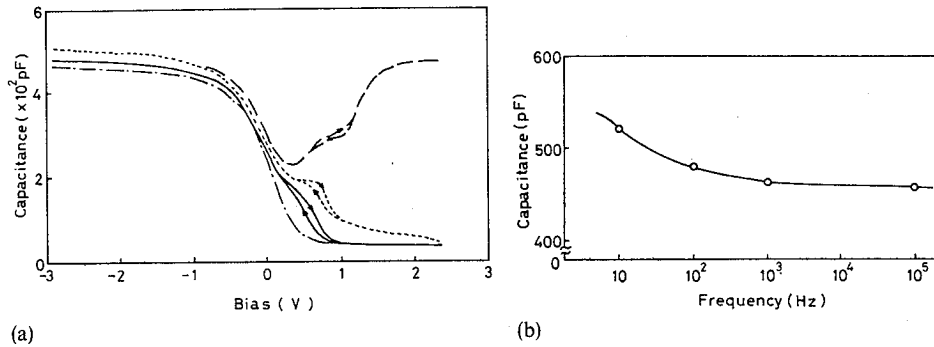


Fig. 2. (a) The C - V curves and (b) the frequency dependence of the accumulation capacitance of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{p-Si}(111)$ MOS structure: sweep rate, 0.1 V s^{-1} ; —, 10 Hz, illuminated; - - - -, 10 Hz; —, 10^2 Hz; - - - -, 10^5 Hz.

3.2. Auger analysis of Al_2O_3 on $p\text{-GaAs}$

The composition profile of the oxide on GaAs was obtained from ion sputtering Auger analysis. Figure 3 shows the in-depth profile of an as-grown Al_2O_3 film deposited on a $p\text{-GaAs}(100)$ substrate. The ion etching rate of the Al_2O_3 film was about 5 \AA min^{-1} . Gallium and arsenic atoms that are observed in the oxide presumably come from the native oxide ($\approx 23 \text{ \AA}$) grown on the GaAs in air prior to the growth of the Al_2O_3 . If we assume that the sputtering rate of the insulator near the Al_2O_3 -GaAs interface is a few times greater than that of the pure Al_2O_3 film owing to gallium and arsenic atoms incorporated in the oxide, then the thickness of the insulating film estimated from the sputtering time is consistent with the measured oxide capacitance.

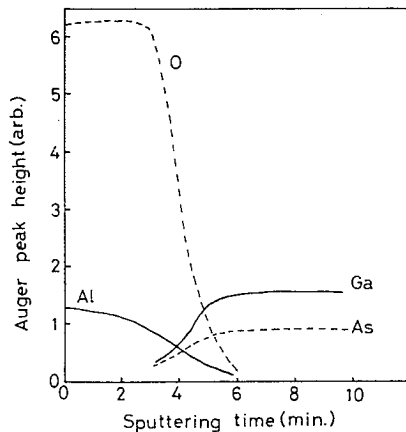


Fig. 3. The depth-composition profile of an as-grown Al_2O_3 film on $p\text{-GaAs}(110)$.

It is confirmed that the distribution tail of gallium and arsenic atoms in the Al_2O_3 film is increased with increasing annealing temperature.

3.3. C - V and G - V characteristics of p -GaAs MOS structures

Figures 4(a) and 4(b) represent C - V curves of, respectively, an $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (≈ 200 Å)/ p -GaAs(110) structure annealed in a hydrogen atmosphere at 200°C for 3 h under UV irradiation and the same specimen subsequently annealed at 400°C for 40 min. The frequency dispersion of the capacitance with negative bias is slightly reduced by the hydrogen annealing. The origin of this dispersion is essentially the dielectric dispersion of the Al_2O_3 films, which is a little larger than that of Al_2O_3 films on silicon substrates because of the incorporation of gallium and arsenic atoms in the oxide. The low frequency capacitance in the positive bias region is increased with illumination presumably as a result of the generation of minority carriers in the inversion layer. The inversion layer appears to be formed on the p -GaAs surface after the annealing at 400°C . In Fig. 5 the G - V characteristics for the same specimen show the reduction of the conductance peak and the shift of the flat-band voltage towards positive bias with increasing annealing temperature. This indicates a reduction in the surface state density and the introduction of negative charges into the Al_2O_3 film through the annealing in hydrogen. The negative charge density of $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ deduced from the flat-band shift is consistent with the fact that annealing increases the distribution tail of gallium and arsenic atoms in the oxide. It is likely that these negatively charged centres are As^- . The surface state density distribution for the sample annealed at 400°C was determined using Terman's method. The state density was found to be about $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ near the band edge and $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ at mid-gap. Naturally the C - V curve at 10^5 Hz cannot be regarded as a high frequency curve, but this approximation is reasonable since the calculated surface state density at a large negative bias is close to that obtained from the conductance method.

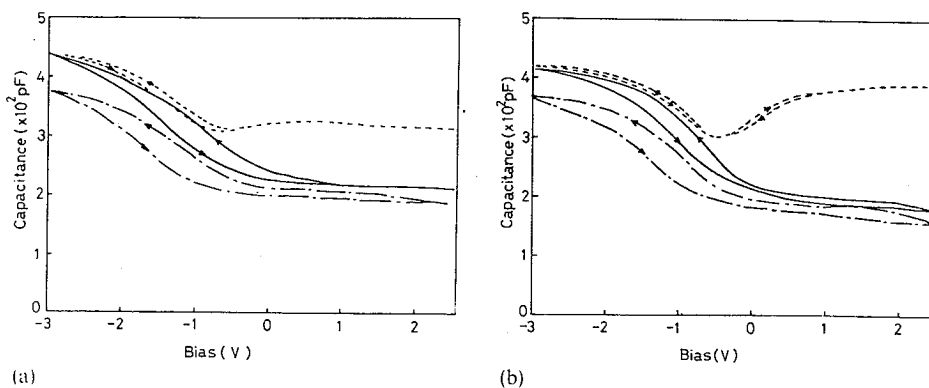


Fig. 4. The C - V curves of an $\text{Al}_2\text{O}_3/p$ -GaAs(100) MOS structure (a) annealed at 200°C and (b) annealed at 400°C : sweep rate, 0.1 V s^{-1} ; -----, 10 Hz, illuminated; ———, 10 Hz; - - - - - , 10^5 Hz .

3.4. n -GaAs MOS structures

The C - V characteristics of n -GaAs MOS structures made by the same procedure as that for p -GaAs MOS structures exhibited a large frequency dispersion of the capacitance with positive bias similar to that observed in the anodic oxide- n -GaAs interface. In order to reduce this dispersion, hydrogen annealing (450°C for 1

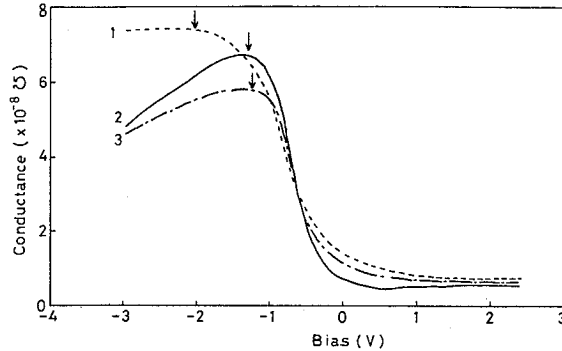


Fig. 5. The effect of annealing on the G - V characteristics of the same specimen as in Fig. 4: curve 1, $T_a = 200^\circ\text{C}$; curve 2, $T_a = 300^\circ\text{C}$; curve 3, $T_a = 400^\circ\text{C}$; 1 kHz.

h under UV irradiation) of etched n-GaAs surfaces was carried out before deposition of the Al_2O_3 . Figure 6 shows the C - V and G - V curves for an n-GaAs MOS structure prepared in this way and annealed in an oxygen atmosphere (200°C for 1 h under UV irradiation) and then in hydrogen (120°C for $\frac{1}{2}$ h). The Fermi level at an n-GaAs surface is usually fixed by the high density of surface states below the conduction band E_c which prevents majority carrier accumulation in the surface layer⁵. However, the C - V curves in Fig. 6 indicate very different features that suggest that the high density of surface states below E_c is reduced. This is supported by the following facts: (1) a large change in the high frequency capacitance with bias is achieved and the frequency dispersion of the capacitance is much reduced; (2) the peaks of the G - V curves are clearly observed; (3) a flat-band shift of about -3 V is effected by annealing.

Figure 7 shows the surface state density distribution of this specimen determined from the conductance method (the solid curve) together with the distribution for the p-GaAs MOS structure discussed in Section 3.3.

3.5. Surface potential on GaAs

For the n-GaAs MOS structure the surface potential was determined from the

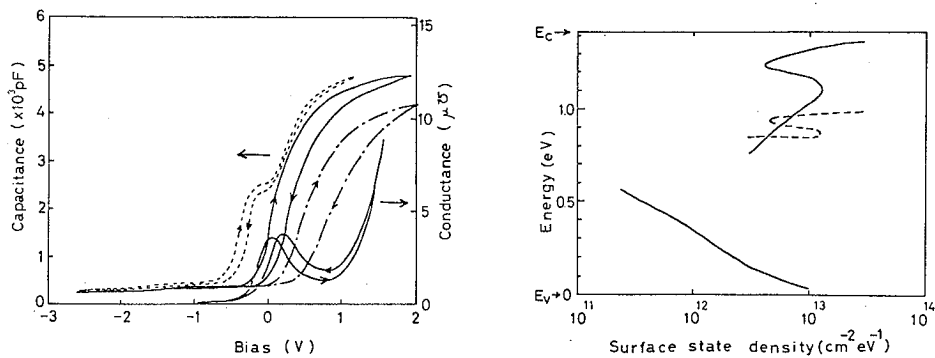


Fig. 6. The C - V and G - V curves of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-GaAs}(100)$ MOS structure: - - -, 10 Hz; —, 10^3 Hz; ····, 10^5 Hz; sweep rate, 0.1 V s^{-1} .

Fig. 7. The surface state density distribution of GaAs MOS structures.

C - V curve at 10 Hz by assuming the occurrence of accumulation above +1 V (Fig. 6). Using this value the capture cross section σ_n of the surface states, which is strongly dependent on the surface potential, was deduced from the conductance data to be 10^{-20} cm² near E_c and to increase to 10^{-11} cm⁻² at mid-gap. If we assume a constant value of $\sigma_n \approx 10^{-14}$ cm² over the energy range from below E_c to mid-gap⁸, then the calculated surface potential from the C - V curve can be corrected and the change in the surface potential on the n-GaAs substrate becomes very small. The resulting surface state density distribution is shown by the broken curve in Fig. 7.

For the p-GaAs MOS structure (Fig. 4(b)) the surface potential was again obtained from the C - V curve at 10 Hz (accumulation was assumed to be achieved above -3 V) but it is probable that this apparent surface potential is different from the true surface potential determined from the C - V curve at ultrahigh frequency or very low frequency⁹. Thus the surface potential was also estimated from the low temperature (155 K) C - V curve at 200 kHz, which is equivalent to ultrahigh frequency data owing to a large increase in time constant for the surface states. The result showed little change in the surface potential compared with the 10 Hz data and the absence of accumulation. The surface state distribution on the p-GaAs substrate (Fig. 7) should be slightly shifted towards mid-gap. Thus the solid curves in Fig. 7 represent the surface state density plotted against the "apparent" surface potential.

4. DISCUSSION

The characteristics of GaAs MOS structures with Al₂O₃ grown by a molecular beam reaction are improved by hydrogen annealing under UV light before and after the deposition of Al₂O₃ (Figs. 4 and 6). This can be associated with the behaviour of arsenic atoms incorporated in the native oxide of GaAs or in the Al₂O₃ films. The thickness of the native oxide formed on an etched GaAs surface is found from ellipsometry to be about 23 Å. We believe that excess arsenic atoms or dangling bonds of arsenic atoms in the oxide close to the Al₂O₃-GaAs interface introduce a high density of surface states above mid-gap which causes a large frequency dispersion of the C - V characteristics. This speculation is supported by the following arguments. (1) An inversion layer appears to be formed on p-GaAs MOS structures after hydrogen annealing (400 °C, 40 min) with UV irradiation (Fig. 4(b)). Annealing under UV irradiation causes the diffusion of excess arsenic atoms from near the Al₂O₃-GaAs interface into the Al₂O₃ film and then stabilizes them at sites far from the interface. This reduces the number of excess arsenic atoms near the interface, resulting in a decrease of the surface state density below the conduction band, as confirmed from the decreasing conductance peak height with annealing temperature (Fig. 5). The positive shift of the flat-band voltage with annealing temperature can be attributed to negatively charged arsenic atoms built into the Al₂O₃ film. The inversion capacitance of the p-GaAs MOS structure is reduced by annealing and approaches the value calculated from the carrier concentration of the substrate. This is consistent with a reduction of the surface state density near E_c through annealing. (2) The heat treatment of an n-GaAs surface in a hydrogen atmosphere at 450 °C under UV irradiation reduces the surface state density below E_c remarkably (Fig. 7)⁵. This is because the evaporation of arsenic atoms from the

native oxide on the GaAs surface leads to recovery of the stoichiometry on the GaAs surface. In fact it is confirmed from photo-capacitance measurements of Au/n-GaAs Schottky barriers that electron traps associated with gallium vacancies in n-GaAs are removed by hydrogen annealing at 450 °C.

The above features are well explained by the following model. Arsenic atoms have fourfold coordination in GaAs and threefold coordination in the native oxide or in Al_2O_3 . The three 4p electrons of the arsenic atoms occupy the bonding state in the oxide (Fig. 8(a)). If there are dangling bonds of arsenic atoms, they behave as electron traps. By capturing an electron from the conduction band they give rise to energy levels close to the 4p lone pair states between the anti-bonding and the bonding states (Fig. 8(b)). These energy levels form localized states near the centre of the oxide band gap where the energy gap of GaAs is located. Therefore dangling bonds of arsenic atoms in the oxide within about 30 Å (approximately equal to the tunnelling length of an electron) from the interface can introduce the high density of surface states below E_c .

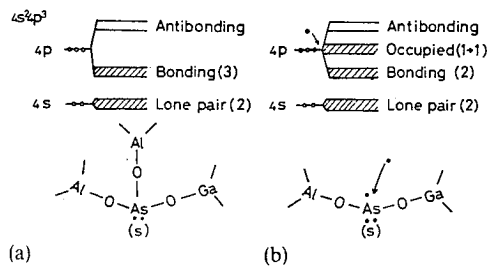


Fig. 8. A new model of the surface states below E_c .

5. CONCLUSION

The anomalous frequency dispersion of the capacitance for n-GaAs MOS structures and the discrepancy between the measured and predicted inversion capacitance of p-GaAs MOS structures are associated with surface states arising from dangling bonds of arsenic atoms in the oxide close to the interface. This model can explain many aspects of the electronic properties of GaAs MOS structures such as the flat-band shift with annealing and the reduction of surface states by annealing before and after the deposition of the Al_2O_3 films. This model strongly suggests the necessity for precise control of the stoichiometry in the oxide as well as at the interface.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank M. Komatsumoto for his help in the experimental work and H. L. Hartnagel for valuable discussions. We also thank H. Uchiike for the Auger measurements. This work was financially supported by the Grant-in-Aid for the Special Research Program "Surface Electronics" from the Ministry of Education.

REFERENCES

- 1 H. Hasegawa and T. Sawada, *Proc. 7th Int. Vacuum Congr. and 3rd Int. Conf. on Solid Surfaces, Vienna, 1977*, Berger and Söhne, Vienna, 1977, p. 549.
- 2 N. Yokoyama, T. Mimura, K. Odani and M. Fukuta, *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 58.
- 3 C. R. Zeisse, L. J. Messick and D. L. Lile, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977) 957.
- 4 L. G. Meiners, Ru-Pin Pan and J. R. Sites, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977) 961.
- 5 M. Hirose, S. Yokoyama and Y. Osaka, *Phys. Status Solidi A*, **42** (1977) 483.
- 6 S. Kar and E. Dahlke, *Solid State Electron.*, **10** (1967) 865.
- 7 M. Hirose, S. Hiraki, T. Nakashita and Y. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14** (1975) 999.
- 8 D. Fritzsche and G. Weiman, *2nd Symp. on Solid State Device Technology, Münster, 1977*, in *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (VI)*, Vol. 12, Physik Verlag, Weinheim, 1977, p. 158.
- 9 L. G. Meiners, *Appl. Phys. Lett.*, **33** (1978) 747.

REPRINTED FROM

surface science

A journal devoted to the physics and chemistry of interfaces

Volume 86, 23 augustus 1979

GaAs MOS STRUCTURES WITH Al_2O_3 GROWN BY MOLECULAR BEAM REACTION

S. YOKOYAMA, K. YUKITOMO, M. HIROSE and Y. OSAKA

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University, Hiroshima 730, Japan

and

A. FISCHER and K. PLOOG

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80, Fed. Rep. Germany

pp. 835—840



North-Holland Publishing Company-Amsterdam

GaAs MOS STRUCTURES WITH Al_2O_3 GROWN BY MOLECULAR BEAM REACTION

S. YOKOYAMA, K. YUKITOMO, M. HIROSE and Y. OSAKA

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University, Hiroshima 730, Japan

and

A. FISCHER and K. PLOOG

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80, Fed. Rep. Germany

Manuscript received in final form 25 November 1978

Using the thermal or photochemical reaction between Al and O_2 molecular beams, insulating Al_2O_3 films were deposited either on as-grown MBE-GaAs layers passivated by thin $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ layers (type I) or on chemically etched GaAs surfaces (type II). The frequency dependence of the C - V characteristics of MOS structures fabricated from those samples was interpreted in terms of oxygen atoms diffusing into the intermediate $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ layer for type I structures and in terms of excess arsenic atoms in the oxide close to the GaAs surface for type II structures.

1. Introduction

The study of metal/insulator/GaAs structures has recently attained considerable importance because of their possible applications to MIS devices. Moreover, it is well established that oxide coatings on mirror faces of GaAs lasers are necessary to passivate the device surfaces [1]. As yet, however, a reliable procedure for growing oxides on GaAs surfaces in a reproducible manner has not been established. All GaAs MIS structures so far prepared by different procedures [2-8] have some common features with respect to their electronic properties such as a large frequency dispersion of the capacitance particularly for n-GaAs MIS structures, and a greater inversion capacitance than the one calculated from the substrate carrier concentration [2].

In this paper we wish to report the electrical properties of a new type of GaAs MOS structure with thin insulating Al_2O_3 films prepared by the reaction between Al and O_2 molecular beams under different growth conditions.

2. Results and discussions

2.1. Al_2O_3 films thermally grown on passivated MBE-GaAs (Type I)

In order to preserve the stoichiometry of GaAs surfaces during the growth of Al_2O_3 , the as-grown 1 μm thick MBE-GaAs(100) films with electron concentration in the low $10^{16}/\text{cm}^3$ range were immediately passivated by thin $Al_xGa_{1-x}As$ ($x = 0.5$) layers. Two kinds of MOS structure fabricated from MBE grown GaAs were investigated. The structure of sample A consisted of $Al/Al_2O_3(500 \text{ \AA}, \text{ deposited at } 400^\circ\text{C})/MBE-Al_{0.5}Ga_{0.5}As(200 \text{ \AA})/MBE-n-GaAs(100)$. The structure of sample B was composed of $Al/Al_2O_3(1000 \text{ \AA}, \text{ deposited at } 250^\circ\text{C})/MBE-Al_{0.5}Ga_{0.5}As(500 \text{ \AA})/MBE-n-GaAs(100)$. Figs. 1 and 2 show $C-V$ curves of both samples. A remarkable frequency dispersion of the capacitance was observed for the sample A as reported earlier [8], possibly because of deep levels which were introduced near the $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ interface by oxygen atoms diffusing into the $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ layer during the oxide growth at 400°C . The presence of the oxygen deep levels in the $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ layer is indicated from the transient response of the leakage current through a MOS diode. When a step voltage is applied to a sample A diode, the current decreases exponentially with time. The temperature dependence of the time constant provides an activation energy of 0.76 eV (fig. 3). This value can be associated with the activation energy of the oxygen deep levels introduced in the $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ layer.

A thicker $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ layer and a lower growth temperature of the oxide should prevent the oxygen diffusion, resulting in the distribution of the oxygen levels only in the region far enough from the $Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs$ interface. Therefore, the charging time constant of such levels becomes longer and the frequency

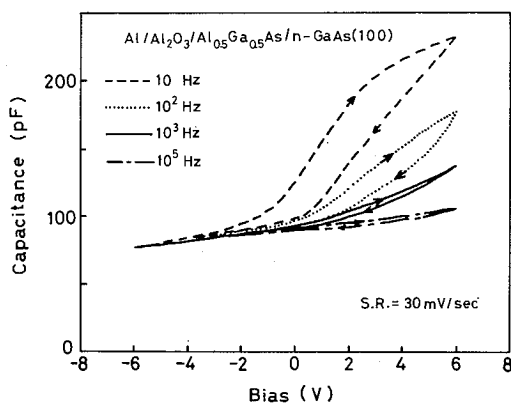


Fig. 1. $C-V$ curves of a MOS structure made on a $MBE-Al_{0.5}Ga_{0.5}As(200 \text{ \AA})/GaAs$ layer (sample A).

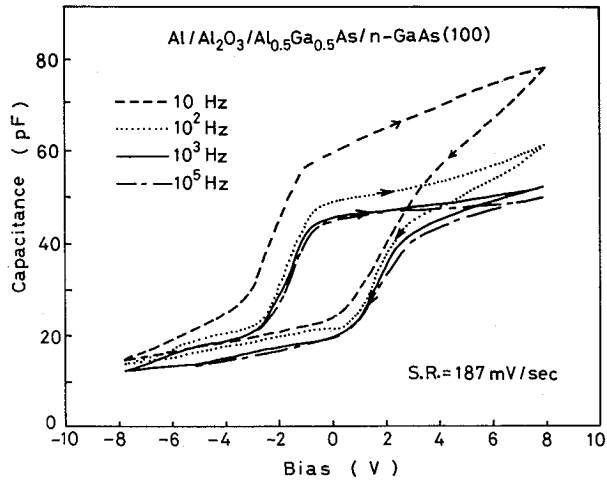


Fig. 2. $C-V$ curves of a MOS structure made on a MBE-Al_{0.5}Ga_{0.5}As(500 Å)/GaAs layer (sample B).

dispersion of the capacitance is appreciable only at very low frequencies, as shown in fig. 2 by the $C-V$ curves of sample B. The surface potential of the sample B appears to change from the inversion to the accumulation as suggested by the high frequency $C-V$ curve. The considerable increase of the accumulation capacitance at

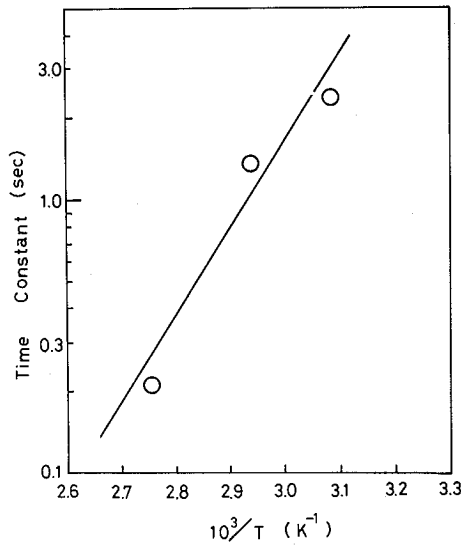


Fig. 3. Temperature dependence of the time constant of leakage current for a MOS diode.

10 Hz is not due to the interface state capacitance at the Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs boundary, but due to the dispersive capacitance arising from deep levels in the Al_{0.5}Ga_{0.5}As layer close to the oxide. The origin of the large hysteresis in the $C-V$ curves can be attributed to the charge injection partly into oxide traps and partly into deep levels of the Al_{0.5}Ga_{0.5}As layer.

For the sample A, the calculated density of surface states from the conductance method exhibits a minimum value of $3 \times 10^{11}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ near the midgap and rapid increase to $2 \times 10^{13}/\text{cm}^3 \cdot \text{eV}$ around 0.3 eV below the conduction band. On the contrary, the high frequency capacitance for the sample B changes widely with applied bias as shown in fig. 2, at the 100 kHz $C-V$ curve measured at -145°C which corresponds to VHF capacitance is almost identical to that at room temperature except for the absence of $C-V$ hysteresis. This indicates that the sample B has a low interface state density below the conduction band, in comparison with that of sample A, and that the Fermi level at the interface is not pinned. Actually, the interface state density calculated from the conductance method is $4.9 \times 10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ even at 0.1 eV below the conduction band, which is much smaller than that of the sample A. These results suggest that a passivation of GaAs surfaces by Al_xGa_{1-x}As layers and a low temperature growth of Al₂O₃ will lead to MOS structures with lower interface state density and smaller $C-V$ hysteresis.

As a next step, we have tried to develop a different process for growing insulating Al₂O₃ films on GaAs by molecular beam reaction at even lower temperature.

2.2. Al₂O₃ films grown by photochemical reaction (Type II)

At temperatures as low as room temperature, Al₂O₃ films have been grown on chemically etched GaAs substrates by using the photochemical reaction of Al and O₂ molecular beams under UV light (1849 and 2537 Å) excitation. This growth technique is different from the procedure described in section 2.1 which involves the thermal reaction between Al and O₂. The $C-V$ characteristics of such MOS structures with photochemically grown Al₂O₃ on p- and n-GaAs etched surfaces have already been reported elsewhere [9], and are similar to those for native oxide/GaAs systems [1,2]. So we attempted here to modify the chemical properties at the photochemically grown Al₂O₃/etched GaAs system by forming an additional thin native oxide layer below the Al₂O₃ films. The photochemically grown Al₂O₃/GaAs samples were subsequently boiled in H₂O₂ solution to grow native oxide between Al₂O₃ and GaAs [10].

Fig. 4 represents the $C-V$ characteristics for a double-insulator structure consisting of Al/Al₂O₃(90 Å)/native oxide(200 Å)/p-GaAs(100) prepared by the H₂O₂ treatment. This sample was made by boiling in H₂O₂ for 7 h followed by annealing in O₂ atmosphere at 250°C for 2 h. By this treatment the $C-V$ hysteresis is changed from the injection type to the ion-drift one. The measured inversion capacitance is about 10% larger than the predicted one, presumably due to the introduction of a high density of surface states above the midgap. The native oxide

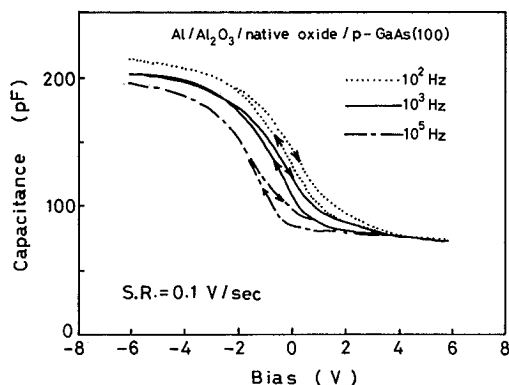


Fig. 4. $C-V$ curves of a MOS structure with double insulating layers.

below the Al₂O₃ should contain excess As atoms or unsaturated As bonds near the oxide/GaAs interface as is the case of anodic oxide/GaAs systems, leading to the formation of the surface state band [2,9]. Some of these excess As atoms are dissolved into the H₂O₂ solution through the Al₂O₃ layer. The quantity of the dissolved As atoms was estimated to be about 10¹²/cm² from the negative shift of the flat-band voltage after H₂O₂ boiling. As-grown Al₂O₃/GaAs diodes made on etched GaAs surfaces not boiled in H₂O₂ exhibited almost similar characteristics as those of the samples boiled in H₂O₂, since they also had a natural oxide layer formed on GaAs before the deposition of Al₂O₃. From these it is likely that the excess As atoms or dangling bonds of As atoms in the oxide close to the oxide/GaAs interface introduce a high density of surface states above the midgap, which causes a large frequency dispersion of capacitance as well as the discrepancy between the measured and predicted inversion capacitances. This is qualitatively explained by the fact that dangling bonds of three-fold As atoms in the oxide act as electron traps and give rise to energy levels near a 4p lone pair state of the As atom which is located close to the forbidden band of GaAs [9].

In summary, we have investigated a new type of GaAs MOS structure with thin insulating Al₂O₃ films. A passivation of GaAs surfaces by thin Al_{0.5}Ga_{0.5}As layers was found to be effective to preserve stoichiometric interfaces with a low density of interface traps, when oxygen diffusion into the Al_{0.5}Ga_{0.5}As layers was suppressed. Since the low-temperature growth of Al₂O₃ films on etched GaAs or the further growth of the native oxide between Al₂O₃ and GaAs provided no satisfactory result, a deposition of insulating Al₂O₃ films at room temperature onto GaAs passivated by a Al_{0.5}Ga_{0.5}As layer will lead to the realization of GaAs MOS structures with excellent interface properties.

Acknowledgements

The authors wish to thank M. Komatsumoto for his help in the experimental work. Part of this work has been financially supported by the Grant-in-Aid for Special Research Program "Surface Electronics" from the Ministry of Education.

References

- [1] T. Yuasa, M. Ogawa, K. Endo and H. Yonezu, *Appl. Phys. Letters* 32 (1978) 119.
- [2] H. Hasegawa and T. Sawada, in: *Proc. 7th Intern. Vacuum Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surfaces (Vienna, 1977)* p. 549.
- [3] R.P.H. Chang and A.K. Sinha, *Appl. Phys. Letters* 29 (1976) 56.
- [4] N. Yokoyama, T. Mimura, K. Odani and M. Fukuta, *Appl. Phys. Letters* 32 (1978) 58.
- [5] C.R. Zeisse, L.J. Messick and D.L. Lile, *J. Vacuum Sci. Technol.* 14 (1977) 957.
- [6] L.G. Meiners, Ru-Pin Pan and J.R. Sites, *J. Vacuum Sci. Technol.* 14 (1977) 961.
- [7] M. Hirose, S. Yokoyama and Y. Osaka, *Phys. Status Solidi (a)* 42 (1977) 483.
- [8] M. Hirose, A. Fisher and K. Ploog, *Phys. Status Solidi (a)* 45 (1978) K 175.
- [9] S. Yokoyama, K. Yukitomo, M. Hirose and Y. Osaka, *Thin Solid Films* 56 (1979) 81.
- [10] S.M. Spitzer, B. Schwartz and M. Kuhn, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 669.

Characterization of plasma-deposited silicon nitride films

S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, and Y. Osaka

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University, Hiroshima 730, Japan

T. Yoshihara and H. Abe

LSI Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corp., 4-1 Mizuhara, Itami, Hyogo 664, Japan

(Received 31 March 1980; accepted for publication 17 June 1980)

Structural and electrical properties of plasma-deposited silicon nitride (SiN) have been investigated. The compositional ratio of Si to N estimated by Auger analysis is found to be uniform in the direction of the film thickness. The numbers of Si-H and N-H bonds of the order of $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ have been obtained by calculating the vibrational spectra. The two types of trapping states which are responsible for the Poole-Frenkel conduction are found in SiN from the current DLTS measurement. The barrier height at the SiN/Si interface determined by the internal photoemission ranges from 1.7 to 2.5 eV, being dependent on the film thickness. From these results, current transport mechanisms through SiN films are quantitatively discussed, and it is demonstrated that the carrier transport is dominated by the Fowler-Nordheim tunneling at low temperatures and by the Poole-Frenkel conduction at high temperatures.

PACS numbers: 73.60.Hy, 73.40.Qv, 79.60.Eq, 78.30. — j

I. INTRODUCTION

Discharge-produced silicon nitride grown at low temperatures is attaining a great importance in the field of silicon technology. Fundamental properties of the plasma silicon nitride (SiN) films have been primarily studied through the composition, refractive index, internal stress, density, and vibrational spectrum, all of which are sensitive to the deposition parameters such as composition of gases, rf power, and substrate temperature.¹⁻³ Since a plasma SiN film contains a number of hydrogen atoms, the electrical transport mechanism and thermal stability should be influenced by the bonded hydrogen, and the electronic properties will be different from those of pyrolytic silicon nitride.⁴⁻⁶

In this paper structural and electrical properties of plasma silicon nitride have systematically been studied by Auger Electron Spectroscopy (AES), infrared absorption, and internal photoemission together with current-voltage (I - V) and capacitance-voltage (C - V) characteristics of metal/SiN-/metal(MNM) and metal/SiN/Si(MNS) structures. Based upon these results, detailed analysis of current transport through silicon nitride films has been made.

II. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL

Plasma SiN films were deposited onto Si substrates held at 300 °C from the rf (13.56 MHz) glow discharge of a SiH₄-N₂-NH₃ gas mixture with a pressure of $\sim 10^2$ Pa. In-depth profiles of compositions for deposited films were determined by the signal intensities of the derivative Auger spectra as a function of sputter etching time. The numbers of Si-H and N-H bonds for SiN films in the thickness range 400–1183 nm were obtained by the infrared absorption spectra. Potential barrier heights at metal/SiN and Si/SiN interfaces were measured by the internal photoemission technique.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Compositions of plasma silicon nitride

A representative in-depth profile of compositions for a

SiN (50 nm)/Si structure is shown in Fig. 1. In the SiN/Si transition region, the Si (LMM) signal at 88 eV in SiN interferes with the one at 92 eV in Si, and both of the signal intensities are not well distinguished. Using the relative Auger sensitivities for Si and N,⁷ the compositional ratio Si/N in the film is estimated to be 0.85, being approximately constant in the direction of thickness. Note that the Si/N ratio is dependent on deposition conditions. A small amount of oxygen detected in the SiN/Si interface could be attributed to a native oxide layer formed on the substrate silicon surface. The oxygen signal in the SiN/Si interface is reduced by increasing the film thickness because the oxygen atoms on the substrate diffuse into the SiN matrix during the deposition. It should be emphasized that the oxygen atoms in the interface influence the barrier height of the SiN/Si system, as evidenced by the internal photoemission measurement (Sec. III C). Figure 2 shows the absorption coefficient of a SiN film calculated from the IR transmittance. The numbers of Si-H and N-H bonds in the film are obtained from the ab-

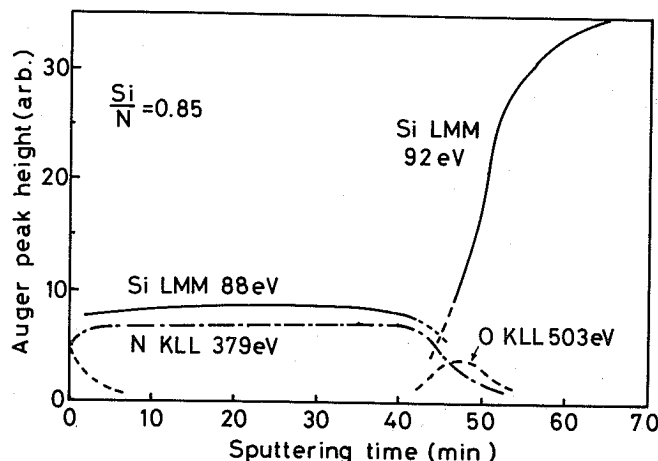


FIG. 1. Auger in-depth profile of a 50-nm-thick plasma SiN film on Si substrate.

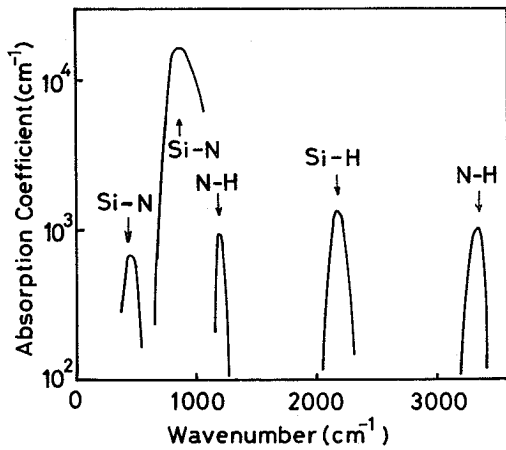


FIG. 2. Infrared absorption bands of a 1183-nm-thick plasma SiN film.

sorption coefficient of the stretching modes at 2180 cm^{-1} (Si-H) and 3340 cm^{-1} (N-H) using the following equation⁸:

$$N_B = \frac{cn\mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \alpha(\omega) d\omega. \quad (1)$$

Here, N_B is the number of bonds per unit volume, c the velocity of light, n the refractive index, e_s^* the effective charge of the bond in solid, and μ the reduced mass of the bond. The effective charges of the Si-H and N-H bonds are, respectively, given as $0.44q$ and $0.53q$, where q is the electronic charge. The latter is derived from the dipole moment of the ammonia $1.28D$ where D is Debye unit $= 10^{-18}$ esu.⁹ The calculated result is summarized in Table I, indicating that the bonded-hydrogen atoms as much as ~ 10 at. % are incorporated in the SiN films. Lanford and Rand¹⁰ observed ~ 25 at. % H in plasma SiN films using infrared spectroscopy and a resonant nuclear reaction which is in reasonable agreement with the values obtained here. This implies that plasma SiN should be regarded as a Si:N:H ternary system. The IR absorption spectra of SiN films remain unchanged by annealing at temperatures below 500°C . According to the fact that SiH_2 and SiH_3 bonds in an amorphous Si:H film are effused by annealing at 350°C and SiH bonds at 650°C ,¹¹ it is likely that the bonded hydrogen in plasma SiN is incorporated as a monohydride of silicon, rather than as SiH_2 or SiH_3 .

B. Traps in SiN

The transient response of current to a step voltage (gate positive) applied to an Al/SiN/ n -Si diode is schematically shown in Fig. 3. Curve A refers to the charging current of an MNS capacitor. Curve B involves the charging time constant of traps in a SiN film whose density could be estimated

TABLE I. The numbers of Si-H and N-H bonds in plasma SiN films calculated from the vibrational spectra.

Thickness	Bond	
	Si-H	N-H
1183 nm	$4.0 \times 10^{21}/\text{cm}^3$	$9.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$
970	3.0×10^{21}	6.0×10^{20}
400	2.3×10^{21}	7.0×10^{20}

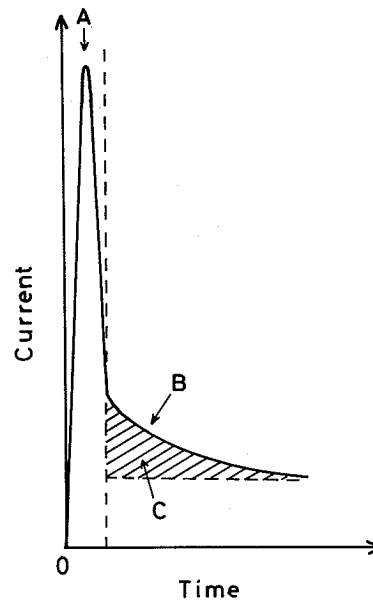


FIG. 3. Schematic of transient current to a positive step voltage applied to an MNS structure.

from the area of part C. Measured current transient for an Al/SiN(50 nm)/ n -Si diode is represented in Fig. 4. By subtracting the current component with the largest time constant τ_1 from the measured current, the second time constant τ_2 is derived, and usually two or three time constants are obtained. Temperature dependence of the time constants yields two definite activation energies (Fig. 5) which could be related to the effective trap depth Φ_{eff} in the SiN film. The trap depth at zero field Φ_0 is given by¹²

$$\Phi_0 = \Phi_{\text{eff}} + (qE/\pi\epsilon_d)^{1/2}, \quad (2)$$

where ϵ_d is the image force dielectric constant and E is the electric field strength. For $\epsilon_d = 3.8\epsilon_0$ (optical dielectric constant at $\lambda = 546\text{ nm}$)⁴ and $E = 3.96 \times 10^6\text{ V/cm}$, the values of Φ_0 are obtained as 1.46 and 1.59 eV, which should play an important role for the Poole-Frenkel conduction. The total density of traps estimated from part C in Fig. 3 is $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ in agreement with $4.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ estimated by a flat-band shift of the C - V curve at 210 KHz.

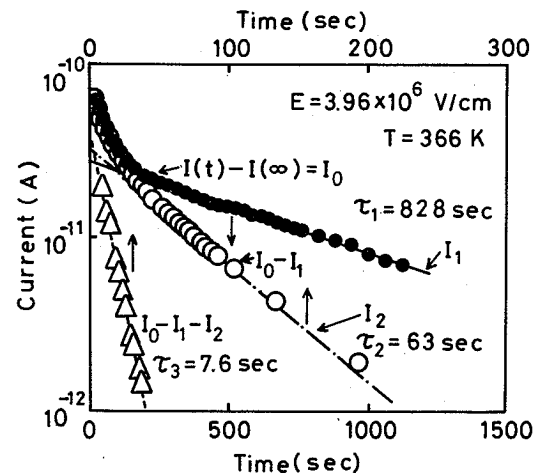


FIG. 4. Transient current for an Al/SiN(50 nm)/ n -Si structure.

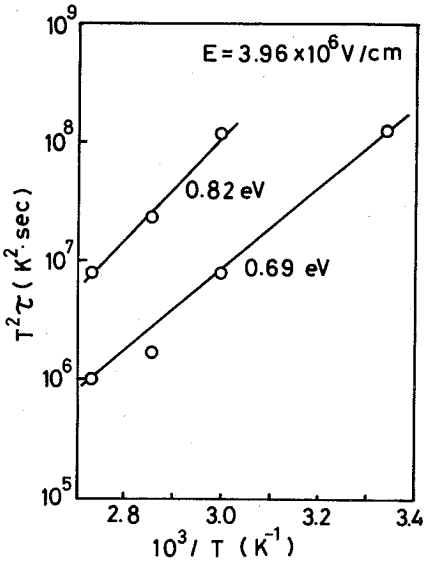


FIG. 5. Temperature dependence of the time constant for the transient current of the same sample as shown in Fig. 4.

C. Barrier height at the SiN/Si interface

Figure 6 shows the typical Fowler plot of photocurrent for a Au/SiN(50 nm)/*n*-Si structure. The photocurrent originates in electrons excited from the valence band of the Si substrate to energies above the conduction band of SiN as illustrated in the inset of the figure.¹³ Therefore the barrier height at the interface is determined to be 2.18 eV by subtracting the energy gap of Si from the intercept of the plot. As shown in Fig. 7, barrier heights at the SiN/Si interfaces are lowered with increasing electric field on account of the image force effect, and the slope of the curve for electric fields above 1×10^6 V/cm provides $\epsilon_d = 3.8\epsilon_0$ as expected from Eq. (2). The deviation of barrier heights from the straight line at the lower electric fields might be due to trapped electrons in the SiN film which reduce the effective electric field near the SiN/Si interface. The barrier height for a SiN/Si system is dependent on film thickness as shown in Fig. 8. The band gap of SiN containing oxygen is large compared with that of pure SiN.¹⁴ Therefore a higher barrier

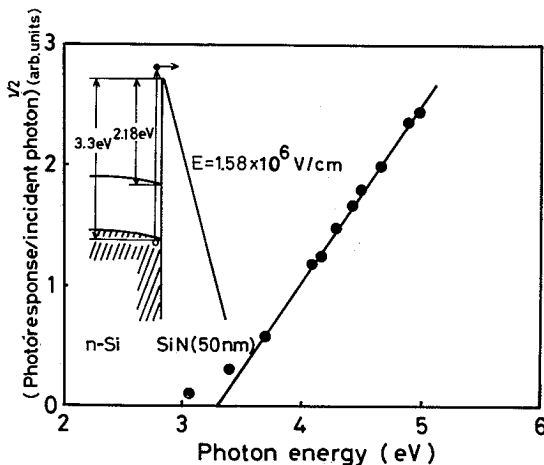


FIG. 6. Fowler plot of photocurrent in a Au/SiN(50 nm)/*n*-Si structure for a positive gate bias ($E = 1.58 \times 10^6$ V/cm).

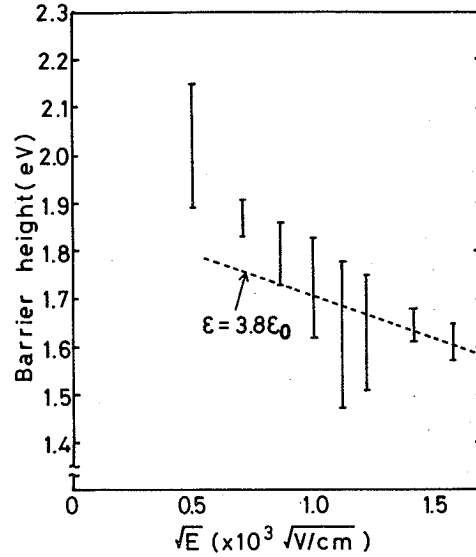


FIG. 7. The barrier height at the SiN(400 nm)/Si vs square root of the average field strength E .

height for a thinner film is associated with a larger amount of oxygen atoms incorporated in the SiN/Si interface, as described in Sec. III A.

D. *I-V* characteristics of MNM and MNS diodes

In this section current transport mechanisms through SiN films at high electric fields ($\approx 2 \times 10^6$ V/cm) are examined in conjunction with the results presented in Secs. III B and III C. Figure 9 shows the Poole-Frenkel plots of the *I-V* characteristics for Al/SiN(112 nm)/*n*-Si and Au/SiN(109 nm)/Al structures. Injection-type hysteresis observed in the *I-V* curves arises from charge trapping at the SiN/Si interface. As suggested from the Auger profiling of an MNS structure, the MNS system should be regarded as a metal-/SiN/thin SiO₂/Si (MNOS) structure. As a result, the flat-band voltage V_{FB} versus charging electric field for the MNS system exhibits a memory characteristic expected for an MNOS memory device (Fig. 10). Changes in slopes of the *I-V* curves at $\sim 4 \times 10^6$ V/cm correspond to the saturation of memory electrons injected into the SiN film as understood from Fig. 10. Similar change in the slope of the *I-V* curve

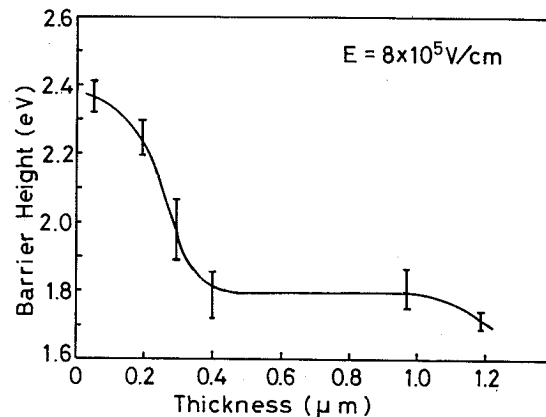


FIG. 8. The barrier height at the SiN/Si interface as a function of film thickness.

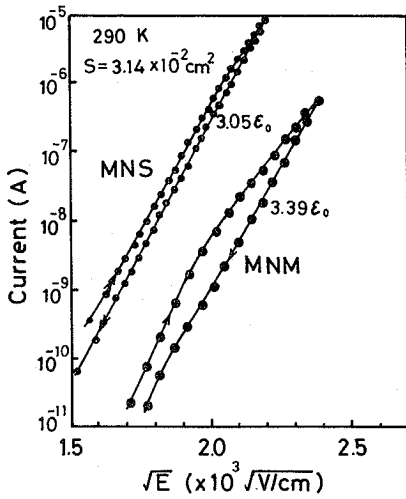


FIG. 9. Poole-Frenkel plots of the I - V characteristics for Al/SiN(112 nm)/ n -Si(MNS) and Au/SiN(109 nm)/Al(MNM) structures.

occurs at an electric field near 4×10^6 V/cm for specimens with SiN thicknesses of 50 – 400 nm. The image force dielectric constant is obtained from the slopes of Fig. 9 by assuming the Poole-Frenkel mechanism as

$$I = CE \exp\left\{-q\left[\Phi_0 - (qE/\pi\epsilon_d)^{1/2}\right]/kT\right\}. \quad (3)$$

Here, C is the proportionality constant and Φ_0 is the zero-field trap depth. The values of ϵ_d for the MNM and MNS diodes are $3.39\epsilon_0$ and $3.05\epsilon_0$, respectively, appearing to be reasonable. However, it is necessary to examine the temperature dependence of current for the MNM and MNS diodes in order to determine the current transport mechanism around room temperature. Figures 11(a) and 11(b) show the reciprocal temperature plots of the current for Au/SiN (397 nm)/ n -Si and Al/SiN (400 nm)/Al structures, respectively. At room temperature, these samples exhibit essentially similar I - V characteristics as shown in Fig. 9. Electron tunneling from metal and Si to the conduction band of the SiN are described by (see Appendix)

$$I_{M \rightarrow N} = \frac{m_0}{m^*} \frac{q^3 E^2}{8\pi h \Phi} \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar q E}\right) \times \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2} \Delta}{3\hbar q E s_0}\right)^2\right], \quad (4)$$

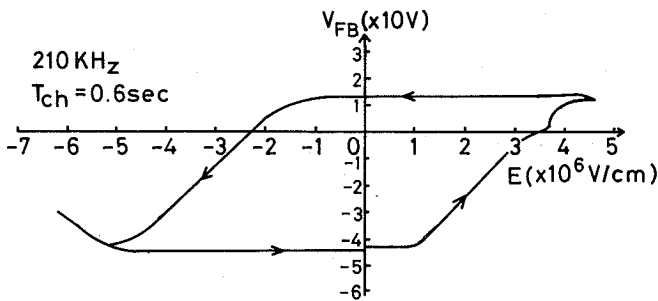


FIG. 10. Flat-band voltage vs applied electric field for an Al/SiN(195 nm)/Si structure.

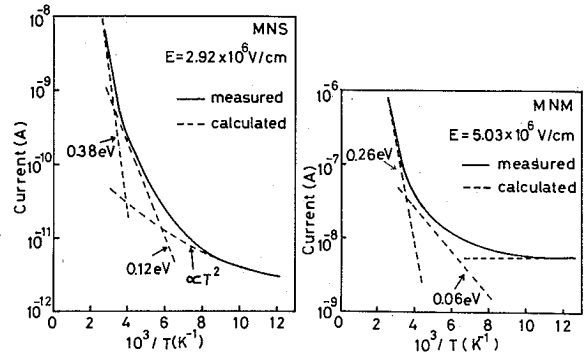


FIG. 11. Reciprocal temperature plots of the current for (a) Au/SiN(397 nm)/ n -Si and (b) Al/SiN(400 nm)/Al structures.

and

$$I_{S \rightarrow N} = A * T^2 \exp\left(-\frac{A(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar q E}\right) \times \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2} \Delta}{3\hbar q E s_0}\right)^2\right] \times \exp\left(-\frac{(E_c - E_F)}{kT}\right) \exp\left(\frac{q\psi_s}{kT}\right), \quad (5)$$

where $I_{M \rightarrow N}$ and $I_{S \rightarrow N}$ are, respectively, the Fowler-Nordheim tunneling current for MNM and MNS diodes, $A * = 4\pi q \langle m \rangle k^2 / h^3$, $\langle m \rangle$ the effective mass of the electrons emitted from the Si surface, m^* the effective mass of the tunneling electrons, Φ the barrier height, E_c the conduction band edge of Si, E_F the Fermi energy of Si, ψ_s the surface potential of the substrate Si, s_0 the average thickness of SiN, and Δ the thickness fluctuation of a SiN film. The above equations predict that the tunneling current from metal to SiN is independent of temperature, while the tunneling from Si to SiN is proportional to the square of temperature, since the product of the last two terms in Eq. (5) is nearly equal to unity in the accumulation bias. As illustrated in Figs. 11(a) and 11(b), the observed current at low temperatures is well-fitted to the calculated curve for the two types of diodes. At high temperatures, the measured current is composed of the two components, each of which corresponds to an activation

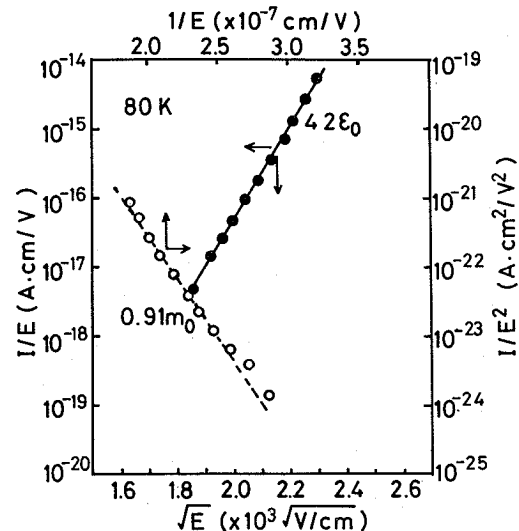


FIG. 12. I - V characteristics of an Al/SiN(109 nm)/Al diode at 80 K.

energy associated with the trap depth of SiN. The trap levels are responsible for the Poole-Frenkel conduction as predicted by Eq. (3). Values of the trap depth Φ_0 in Eq. (3) are obtained to be 1.14 and 0.93 eV for the MNM diodes, and 1.05 and 0.79 eV for the MNS diode. These values are slightly different from those of the specimen shown in Fig. 5. It is interesting to note that two kinds of trap levels are commonly observed for all specimens studied. Also, the energy difference between the two levels is almost identical for the MNM and MNS samples indicated in Figs. 11(a) and 11(b). A small change in the trap depth for the MNS and MNM diodes might be attributed to a delicate change in the growth kinetics of SiN on Si and Al substrates. Figure 12 shows I - V characteristics taken at 80 K for an Al/SiN (109 nm)/Al diode. The tunneling effective mass of electrons in SiN obtained by fitting the measured current to the theoretical curve [Eq. (4)] is $0.91m_0$, which is compatible with the value of the SiO₂/Si system.¹⁵ The Poole-Frenkel plot of the I - V curves at 80 K gives an abnormal dielectric constant of $42\epsilon_0$. Substantially the same result is reproduced for MNS diodes. From the above discussion, we may conclude that the current transport mechanism is the Poole-Frenkel conduction at high temperatures and the Fowler-Nordheim tunneling at low temperatures. The transition temperature at which one of the both mechanisms becomes predominant depends on the barrier height at the SiN/Si interface, trap density, and trap depth.

IV. CONCLUSIONS

Plasma-deposited SiN films contain Si-H and N-H bonds of the order of $10^{21}/\text{cm}^3$. The bonded hydrogen should play an important role for passivating the unsaturated bonds of the SiN matrix, resulting in a density of traps as low as $5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ (or $9.9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$). The barrier height at the SiN/Si interface is lowered with increasing thickness of the film, being ascribed to the oxygen atoms at the Si surface which diffuse into the SiN film during plasma deposition. From the current transient of an MNS diode, two kinds of trap levels in SiN are detected, and they are responsible for the Poole-Frenkel conduction at relatively high temperatures. At low temperatures the Fowler-Nordheim tunneling dominates the current transport through a SiN film.

APPENDIX

The Fowler-Nordheim emission current from metal and Si to SiN can be expressed as follows, using the WKB approximation for the tunneling probability:

$$I = \frac{2\langle m \rangle qkT}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int dE_x \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2}}{3\hbar qE} [\Phi - (E_x - E_F)]^{3/2}\right) \times \ln \left[\exp\left(\frac{E_F - E_x}{kT}\right) + 1 \right], \quad (\text{A1})$$

where E_x is the kinetic energy of electrons in the direction normal to the emission surface, Φ is the barrier height measured from E_F , and the other symbols are the same as described in Sec. III D. For the Fowler-Nordheim current from metal to SiN, the following equation is derived from Eq. (A1) at low temperatures:

$$I_{M \rightarrow N} = \frac{\langle m \rangle}{m^*} \left(\frac{q^3 E^2}{8\pi \hbar \Phi} \right) \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar qE}\right). \quad (\text{A2})$$

The Fowler-Nordheim current from Si to SiN is expressed as

$$I_{S \rightarrow N} = A * T^2 \exp\left(-\frac{4(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar qE}\right) \times \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \exp\left(\frac{q\psi_s}{kT}\right), \quad (\text{A3})$$

where Φ is measured from E_c . If a SiN film has a thickness fluctuation described by the Gaussian distribution function, we obtain

$$F(s) = \frac{1}{\Delta \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(s-s_0)^2}{\Delta^2}\right). \quad (\text{A4})$$

Here, s is the local thickness of SiN, and the other symbols are already defined. The products of Eq. (A4) and Eq. (A2) or (A3) are integrated over s under the condition

$$s_0 > \frac{2(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}}{3\hbar qE} \Delta^2 + 3\Delta,$$

and Eqs. (4) and (5) are obtained.

¹E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1343 (1971).

²R. S. Rosler, W. C. Benzing, and J. Baldo, *Solid State Technol.* June, 45 (1976).

³A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana, and S. E. Haszko, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 601 (1978).

⁴S. M. Sze, *J. Appl. Phys.* **38**, 2951 (1967).

⁵C. M. Svensson, *J. Appl. Phys.* **48**, 329 (1977).

⁶L. Popova, B. Antov, and P. Vitanov, *Int. J. Electron.* **46**, 487 (1979).

⁷L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota, 1976), p. 13.

⁸M. H. Brodsky, Manuel Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16**, 3556 (1977).

⁹R. E. Richards and W. R. Burton, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 874 (1949).

¹⁰W. A. Lanford and M. J. Rand, *J. Appl. Phys.* **49**, 2474 (1978).

¹¹M. H. Brodsky, M. A. Frisch, and J. F. Ziegler, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 561 (1977).

¹²J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).

¹³R. Williams, *Phys. Rev. A* **140**, 569 (1965).

¹⁴D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, and E. A. Taft, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 311 (1968).

¹⁵Y. Osaka and M. Hirose, *Oyobutsuri* **45**, 968 (1976) (in Japanese).

Characterization of Plasma Deposited SiN Films

S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, and Y. Osaka

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University

Hiroshima 730, Japan

T. Yoshihara, and H. Abe

LSI Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corp.

4-1 Mizuhara, Itami, Hyogo 664, Japan

ABSTRACT

Structural features of discharge produced silicon nitride (SiN) films are studied by Auger Electron Spectroscopy and infrared absorption. Number of Si-H and N-H bonds in the film is obtained to be of the order of $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$. Thermal stability of SiN films is discussed in conjunction with the amount of bonded hydrogen. Electronic properties of SiN films are revealed by internal photoemission, current Deep Level Transient Spectroscopy, photocurrent-voltage characteristics for metal/SiN/Si structures. From results of these experiments, an intimate relationship between the compositions and barrier heights at Si/SiN interfaces has been found. The energy depth of trapping states in SiN responsible for the Poole-Frenkel conduction and the spatial distribution of deep lying traps are determined.

Key words: vibrational spectra, insulator, photoemission.

Plasma-deposited SiN has been widely used in the field of silicon technology, because of many advantages of its excellent properties such as a high dielectric constant, a high film density, a large resistance to irradiation, and a high barrier against alkali-ion migration. So far, many attempts have been made to improve mechanical strength, step coverage, thermal stability, electric breakdown strength, and so on (1-3). At present, however, we have no sufficient knowledge about correlation between electronic properties and structure or composition of SiN films deposited.

In this paper, we would present a new and systematical technique to characterize both structural and electronic properties of discharge produced SiN.

Sample Preparation and Experimental

For sample preparation, a capacitively coupled rf discharge system was utilized under the conditions summarized in Table I. In-depth profiles of compositions for deposited films were determined by the signal intensities of the derivative Auger spectra as a function of sputter etching time. The numbers of Si-H and N-H bonds for SiN films in the thickness range 400 to 1862 nm were obtained by the infrared absorption spectra. Potential barrier heights at metal/SiN and Si/SiN interfaces were measured by the internal photo-emission technique. Energy and spatial distributions of the

traps in SiN were, respectively, determined by transient current response for a step bias applied to a metal/SiN/Si (MNS) structure and current-voltage characteristic of an MNS diode illuminated by 4.1 eV light.

Results and Discussions

Composition and barrier height at the SiN/Si interface.— Figure 1 shows a representative in-depth profile of compositions for a SiN film (195 nm thick) obtained by Auger sputter profiling. Auger intensities of Si(LMM) and N(KLL) lines at a given etching time are yielded by peak heights of derivative spectrum as indicated in the inset of Fig. 1. The compositional ratio of Si to N determined by the use of the Auger sensitivity for Si and N in SiN is about 1.2 and nearly constant throughout the film, and the ratio is sensitively changed by growth conditions ranging 0.85-1.2. Most of excess silicon bonds should be passivated by incorporated hydrogen atoms, as shown later. Oxygen signal appearing near the SiN/Si interface arises from natural silicon oxide formed on the Si surface before deposition of SiN. The oxygen atoms diffuse into the SiN matrix during the plasma deposition. Oxygen diffusion might be assisted by excited species adsorbed on the substrate silicon surface. It should be noted that the presence of oxygen atoms near the SiN/Si interface remarkably increases the barrier height of the SiN/Si system, since a

thin silicon oxy-nitride layer is formed in the interface region.

The internal photoemission spectrum for a metal/SiN (50 nm)/Si structure with a semitransparent gold gate is shown in Fig. 2, where the threshold photon energy obtained from the Fowler plot provides the energy from the top of the Si valence band to the bottom of the SiN conduction band. The barrier height is therefore given by subtracting the energy gap of Si from the threshold energy 3.3 eV. Figure 3 illustrates the thickness dependence of barrier height at the SiN/Si interface, measured at an average electric field of 8×10^5 V/cm. Above 200 nm in the thickness, the barrier height is appreciably reduced. This is explained as follows; long deposition time for a thick SiN film might cause a reduction of oxygen content at the SiN/Si interface, because total amount of oxygen as a diffusion source is limited by the thickness of natural silicon oxide. This is confirmed from the Auger depth profile for the SiN/Si system, i.e., the oxygen concentration at the SiN/Si interface decreases with increasing thickness of SiN. This implies that the oxygen content in a silicon oxy-nitride layer formed at the interface should be high in the case of a thin SiN film and the higher oxygen content results in a wider band gap of the insulator near the interface (4). Consequently, the SiN/Si barrier height is increased by decreasing the film thickness.

Chemical bonds in SiN.— A typical infrared transmission spectrum for a SiN film exhibits absorptions due to Si-N, N-H, and Si-H bonds (Fig. 4). S and B in the parentheses denote the stretching and bending mode, respectively. The numbers of Si-H and N-H bonds are obtained from the absorption coefficient of stretching modes at 2180 cm^{-1} and 3340 cm^{-1} , respectively. The optical absorption coefficient α is calculated by the following equation:

$$T = T_0 \exp(-\alpha d). \quad (1)$$

Here, T_0 and T is, respectively, the background transmittance and measured one, and d is the film thickness. Number of bonds per unit volume N is related to the optical absorption coefficient α by (5):

$$N = \frac{cn\mu}{2\pi^2 e_s^{*2}} \int \alpha(\omega) d\omega. \quad (2)$$

Here, c is the velocity of light, n the refractive index, e_s^* the effective charge of the bond in solid (6), and μ the reduced mass of the bond. Calculated numbers of Si-H and N-H bonds in SiN films are plotted as a function of the film thickness in Fig. 5. Si-H and N-H bonds incorporated in the film are of the order of $10^{21}/\text{cm}^3$, and weakly dependent on the thickness. It is clear that the plasma deposited SiN should be regarded as a Si:N:H ternary system containing about 10

at. % bonded-hydrogen.

Annealing Effect of hydrogen bonds and leakage current through SiN.— As shown in Fig. 6 the amount of Si-H bonds remains unchanged even at an annealing temperature of 600°C in nitrogen atmosphere for 30 min. In the case of amorphous Si:H alloys prepared by the glow discharge of silane, hydrogen atoms incorporated in the film as SiH₂ or SiH₃ units are effused by annealing at 350°C, and SiH bonds are stable up to 600°C (7). Therefore, most of Si-H bonds in the SiN matrix appear to be incorporated as silicon monohydride. On the other hand, the content of N-H bonds is reduced by about 20 % through annealing at 300°C and is remaining unchanged up to 600°C. Since the binding energy of a N-H bond is large compared to that of a Si-H bond (8), it is likely that an appreciable amount of N-H bonds are incorporated as NH₂ or free NH₃ bonds.

The annealing temperature dependence of leakage current through an Al/SiN(397 nm)/Si structure shows a rapid increase of current around 400°C and then saturates at temperatures above 500°C (Fig. 7). In this temperature range, the numbers of Si-H and N-H bonds are hardly changed, so that it is difficult to associate the current increase by annealing only with a change in the numbers of Si-H and N-H bonds. Secondary effect caused by a change in the amount of N-H bonds might be

more important to account for an appreciable increase of the current. In order to examine a mechanism of annealing effect on the leakage current, its temperature dependence was measured. As a result, two activation energies have been obtained as indicated in Fig. 8. In the temperature range measured, the carrier transport is dominated by the Poole-Frenkel conduction (6). Therefore, the slopes of these straight lines give the energy depths of traps, which are responsible for the Poole-Frenkel conduction. Extrapolation of the measured current to zero reciprocal temperature for both curves coincides with each other. Since the extrapolated value is a measure of trap density in the SiN film, the increase in the leakage current by annealing is not primarily due to a change in the density of traps but due to a decrease in the energy depth of traps. Decrease in the activation energy quantitatively explains the increase of the current. So, we believe that annealing effect on the leakage current is caused by the reconstruction of SiN network.

Traps in SiN.—When a positive step voltage is applied to the gate of a metal/SiN/Si structure, the transient current schematically illustrated in Fig. 9 is observed. The curve A refers to the charging current to the metal/SiN/Si capacitor and curve B involves charging process of traps in the SiN. Density of traps can be measured from the area of the part C

and is obtained to be $5 \times 10^{12} / \text{cm}^2$. This value agrees well with a value estimated from a flat-band shift of the C-V curve. Allenius plot of the time constant obtained from the transient current corresponding to curve B in Fig. 9 provides the effective trap depth ϕ_{eff} , which is reduced by the Poole-Frenkel effect (Fig. 10). The trap depth at zero-field ϕ_0 is given by

$$\phi_0 = \phi_{\text{eff}} + \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_d}}, \quad (3)$$

where ϵ_d is the image force dielectric constant and E the electric field strength. For $\epsilon_d = 3.8\epsilon_0$ (optical dielectric constant at $\lambda = 546 \text{ nm}$ (9)) and $E = 3.96 \times 10^6 \text{ V/cm}$, the values of ϕ_0 are obtained as 1.46 and 1.59 eV, which should play an important role for the Poole-Frenkel conduction. Energy depths of traps at zero-field obtained from Figs. 8 and 10 are different. This difference is primarily due to the difference in the measurement techniques; i.e., the leakage current technique (Fig. 8) detects electrons in shallow traps which frequently communicate with the conduction band of SiN. On the other hand, the transient current technique (Fig. 10) involves charging process of electrons into relatively deep traps with long time constant. The information for the spatial distribution of the SiN traps is obtained by the I-V characteristics under illumination. When the trap levels are filled by electrons for a positive gate bias with illumination of 4.1 eV light for 10 min, the

Si/SiN barrier height will be increased, and then the photocurrent through SiN will be reduced. Namely, an illuminated I-V characteristic moves to higher voltages after trap charging. This shift of the I-V curve reflects the amount of charged traps in the SiN. For a negative bias, illuminated I-V curve shifts to the opposite direction. The trap density Q and the charge centroid \bar{x} is obtained as (10):

$$\frac{\bar{x}}{L} = \left[1 - (\Delta V_g^- / \Delta V_g^+) \right]^{-1}. \quad (4)$$

$$Q = -\frac{\epsilon}{L} (\Delta V_g^- - \Delta V_g^+). \quad (5)$$

Here, ΔV_g is the voltage shift in the I-V curve caused by illumination, and the superscripts (+ or -) refer to the metal gate polarity, ϵ is the static dielectric constant of SiN, and L is the SiN thickness. Figure 11 represents the result of photo I-V characteristics before and after charging. Nearly parallel shift of the photocurrent as a function of applied bias is observed over the bias range measured. From this result, the charge centroid and trap density are calculated as shown in Fig. 12, where data for annealed specimens are also included. The charge centroid is located near the center of the SiN film irrespective of annealing temperature, indicating that deep lying trap centers are homogeneously distributed throughout the film. Density of traps significantly decreases with annealing temperature and

10

saturates above 500°C. The decrease in the trap density and decrease in the trap depth (Fig. 7) take place in the same temperature range. Note that trap levels measured by photo I-V are sufficiently deep, compared with the relatively shallow traps responsible for the Poole-Frenkel conduction. It is likely that decrease in the density of deep lying traps and decrease in the depth of relatively shallow traps are simultaneously caused by reconstruction of the SiN network during annealing.

Conclusions

A small amount of oxygen atoms at the SiN/Si interface appreciably increases the SiN/Si barrier height 1.7 to 2.5 eV in the corresponding thickness range 1183 to 50 nm. The numbers of Si-H and N-H bonds are obtained to be of the order of $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$, which are stable even at a temperature of 600°C. Thermal stability of the SiN films is guaranteed up to $\sim 700^\circ\text{C}$ in terms of structural and electronic properties.

REFERENCES

1. R. S. Rosler, W. C. Benzing, and J. Baldo, Solid State Tech. June 45 (1976).
2. A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana, and S. E. Haszko, J. Electrochem. Soc. 125, 601 (1978).
3. E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. 118, 1341 (1971).
4. D. M. Brown, P. V. Gray, F. K. Heumann, H. R. Philipp, and E. A. Taft, J. Electrochem. Soc. 115, 311 (1968).
5. M. H. Brodsky, Manuel Cardona, and J. J. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
6. S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara, and H. Abe, unpublished.
7. M. H. Brodsky, M. A. Frish, and J. F. Ziegler, Appl. Phys. Lett. 30, 561 (1977).
8. L. Pauling: "The Nature of the Chemical Bond," Third Edition, p. 85, Cornell University Press, New York (1960).
9. S. M. Sze, J. Appl. Phys. 38, 2951 (1967).
10. D. J. Dimaria, J. Appl. Phys. 47, 4073 (1976).

FIGURE CAPTIONS

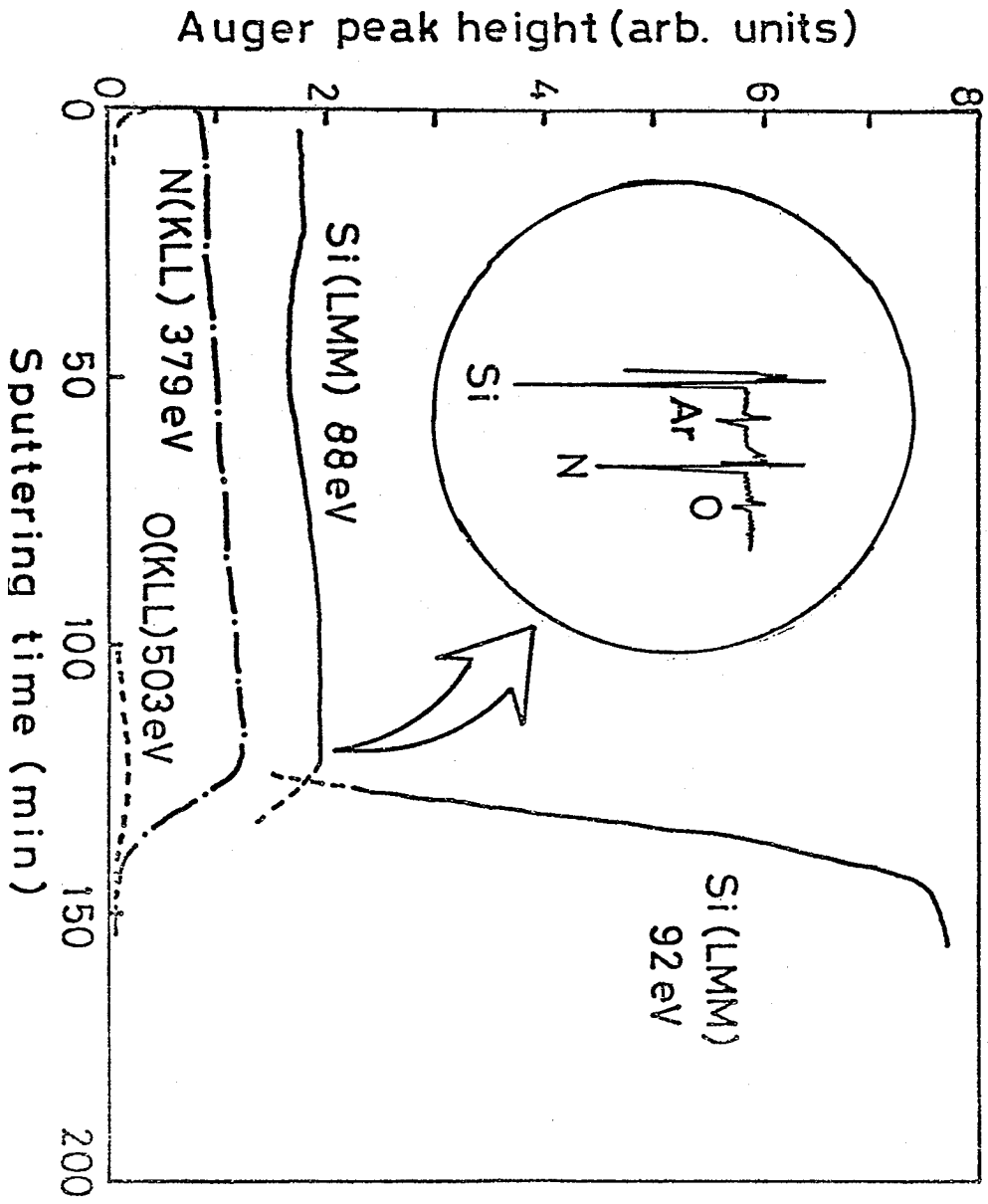
- Fig. 1. Auger in-depth profile of a 195 nm-thick SiN film on Si substrate. The inset is Auger spectrum taken near the SiN/Si interface.
- Fig. 2. Fowler plot of photocurrent in a Au/SiN(50 nm)/n-Si structure for a positive gate bias ($E=1.58 \times 10^6$ V/cm).
- Fig. 3. The barrier height at the SiN/Si interface as a function of film thickness.
- Fig. 4. Infrared transmission curve for a 1183 nm thick plasma SiN film.
- Fig. 5. Numbers of Si-H and N-H bonds vs. film thickness.
- Fig. 6. Annealing effect on the numbers of Si-H and N-H bonds calculated from the vibrational spectra.
- Fig. 7. Annealing effect of the leakage current of Al/SiN (397 nm)/n-Si structure at an electric field of 3×10^6 V/cm.
- Fig. 8. Reciprocal temperature plots of the leakage current before and after annealing for the same specimen as shown in Fig. 7.
- Fig. 9. Schematic of transient current to a positive step voltage applied to an MNS structure.
- Fig. 10. Temperature dependence of the time constant for the transient current for an Al/SiN(50 nm)/n-Si structure.

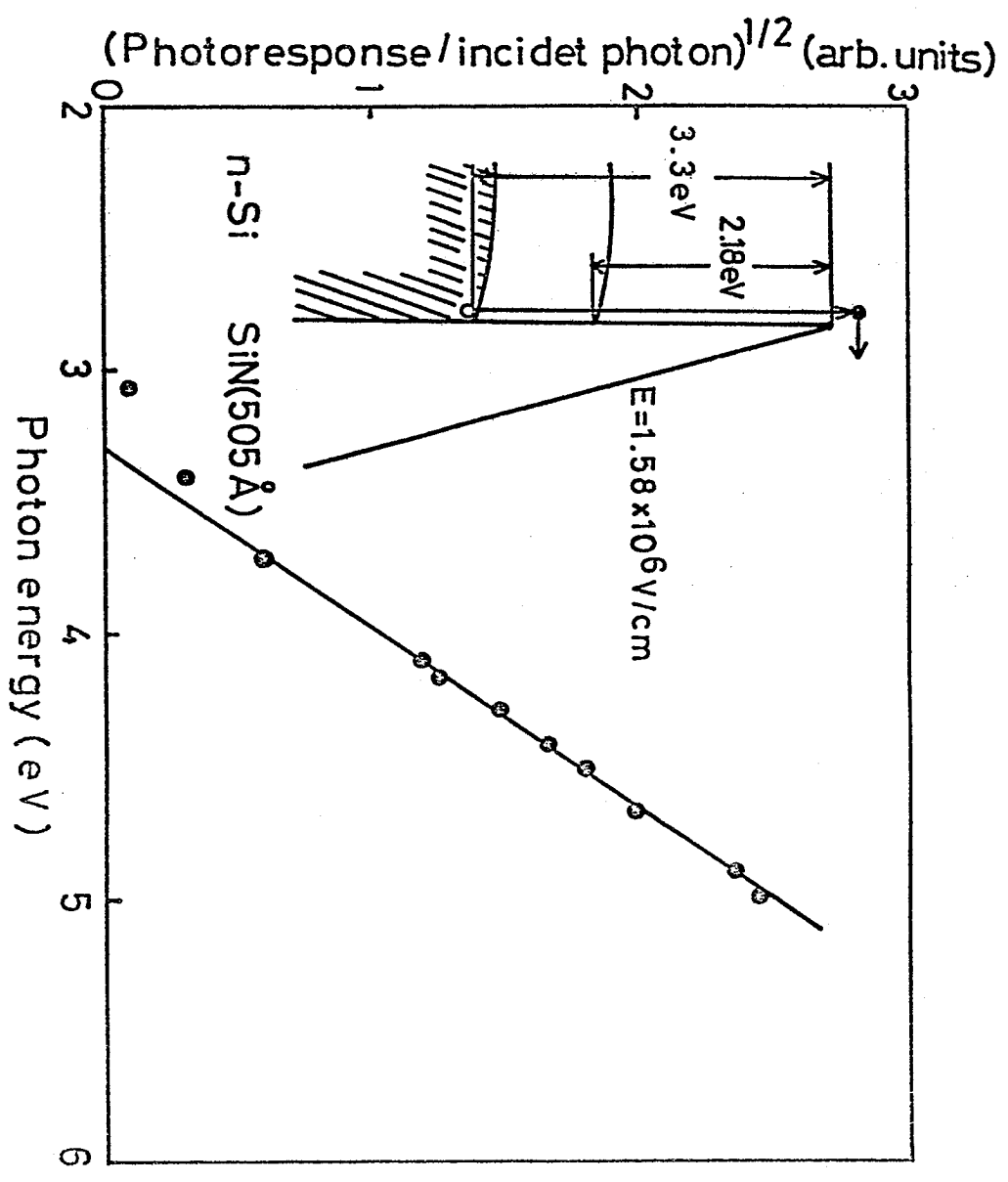
Fig. 11. Photocurrent vs. applied bias before and after charging for a Au/SiN(112 nm)/n-Si structure.

Fig. 12. Annealing effect of the charge centroid \bar{x} and trapped charge density Q obtained from the photocurrent-voltage characteristics for the same sample as shown in Fig. 11.

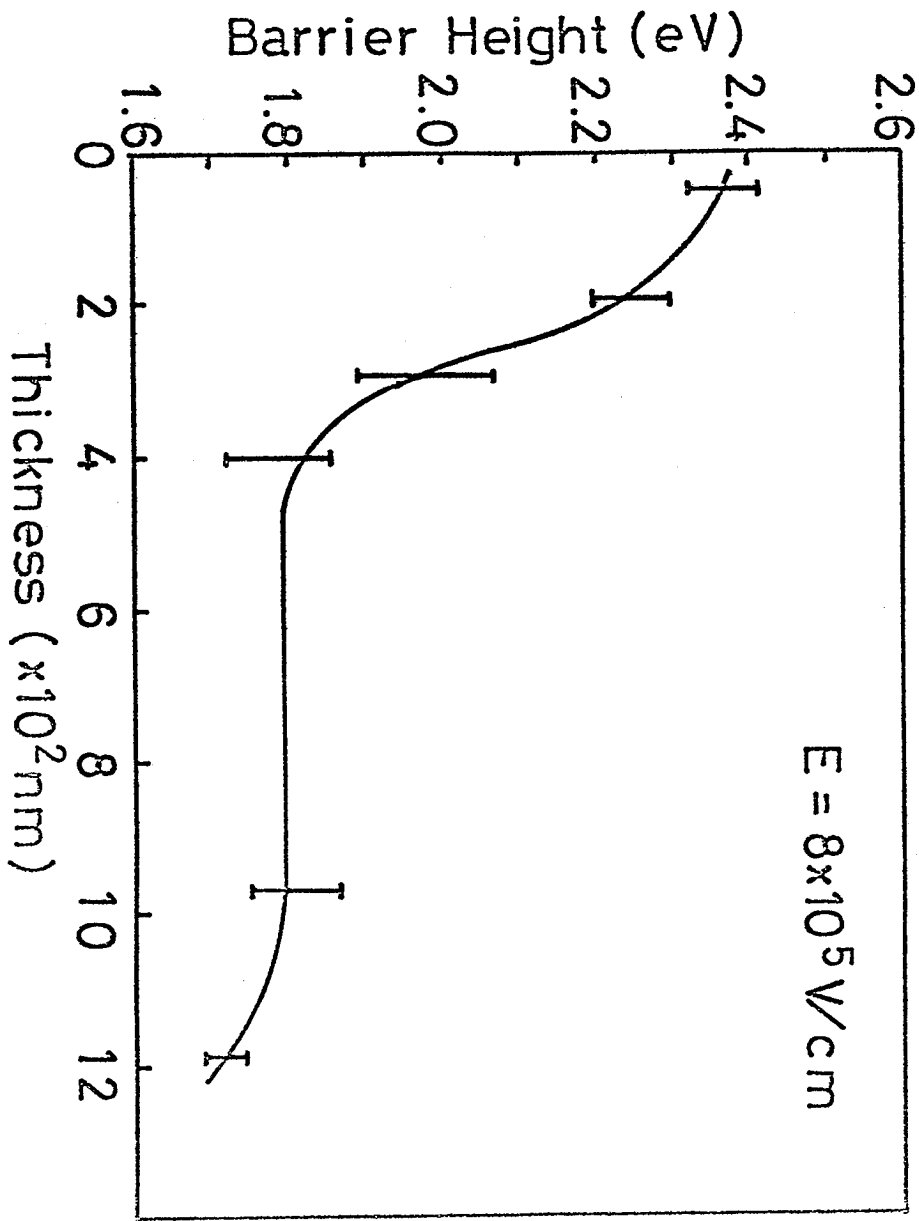
Table I. The conditions for sample preparation.

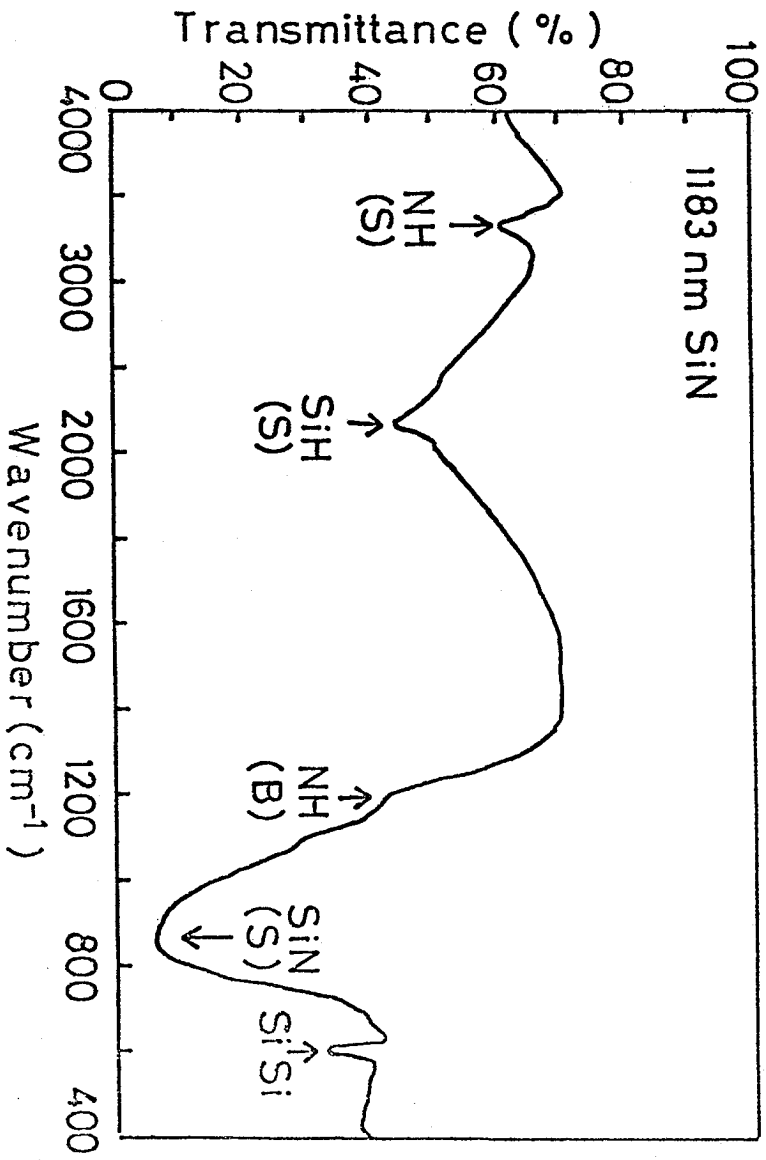
APPARATUS	CAPACITIVE
RF POWER	500 W (13.56 MHz)
PRESSURE	1~2 Torr
GASES	SiH ₄ , NH ₃ , N ₂
SUB. TEMP.	300°C
GROWTH R.	150 OR 260 Å/min



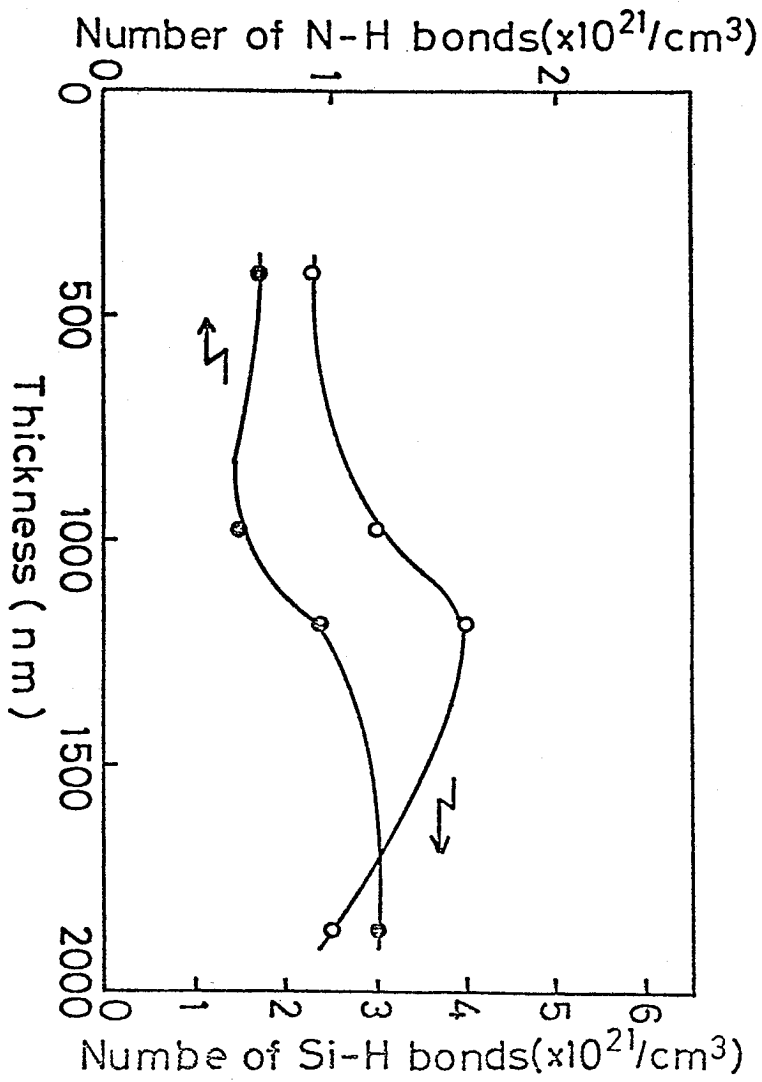


S. Yashayevich
Fig. 2



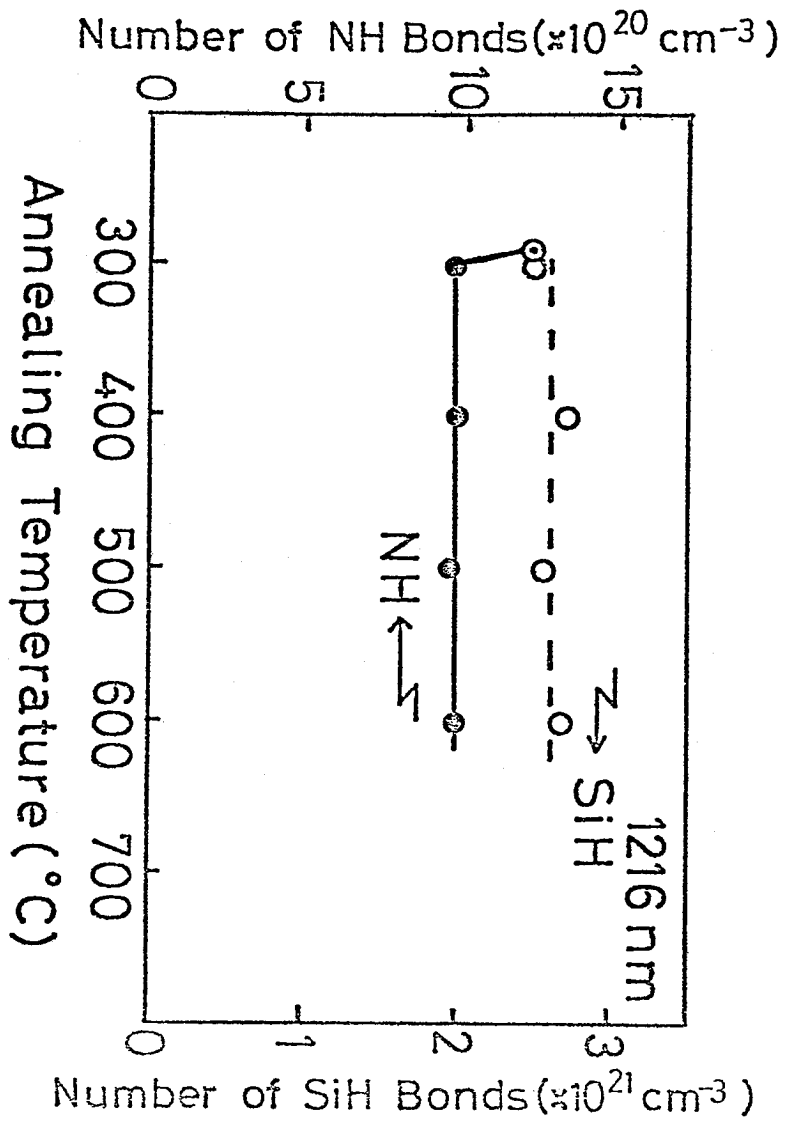


S. Yokoyama
Fig. 4



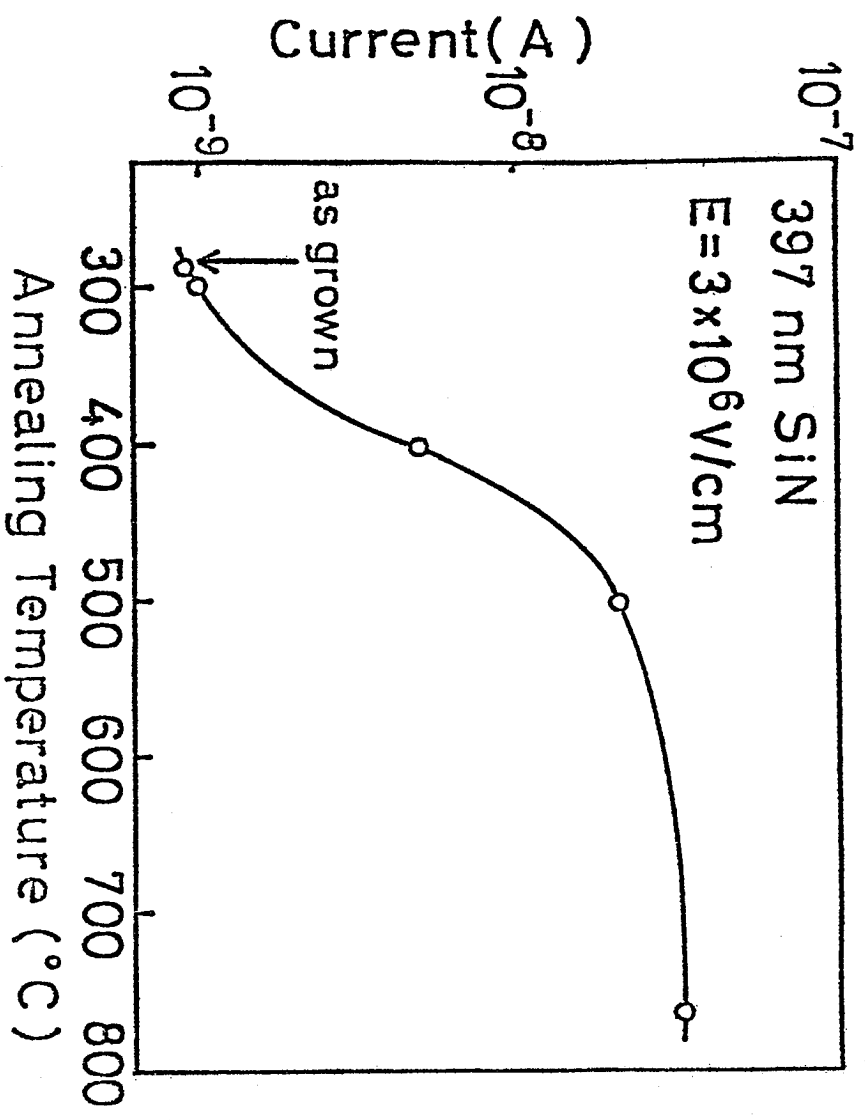
S. Yokoyama

Fig. 5

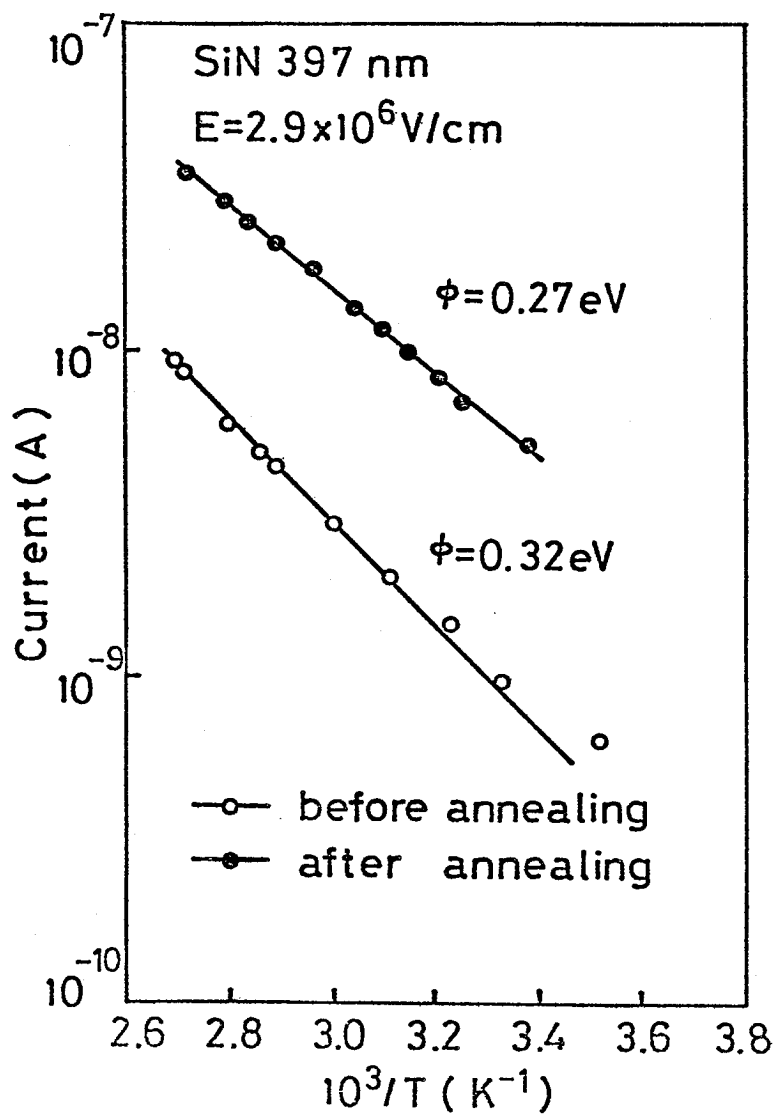


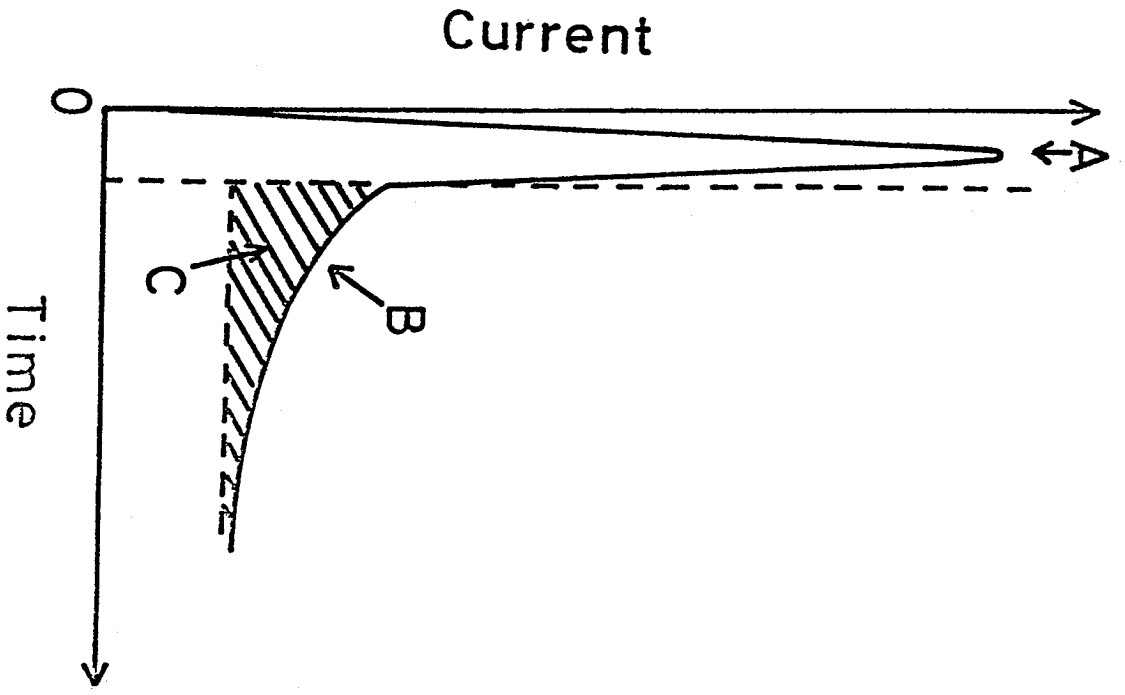
S. Yokoyama

Fig. 6

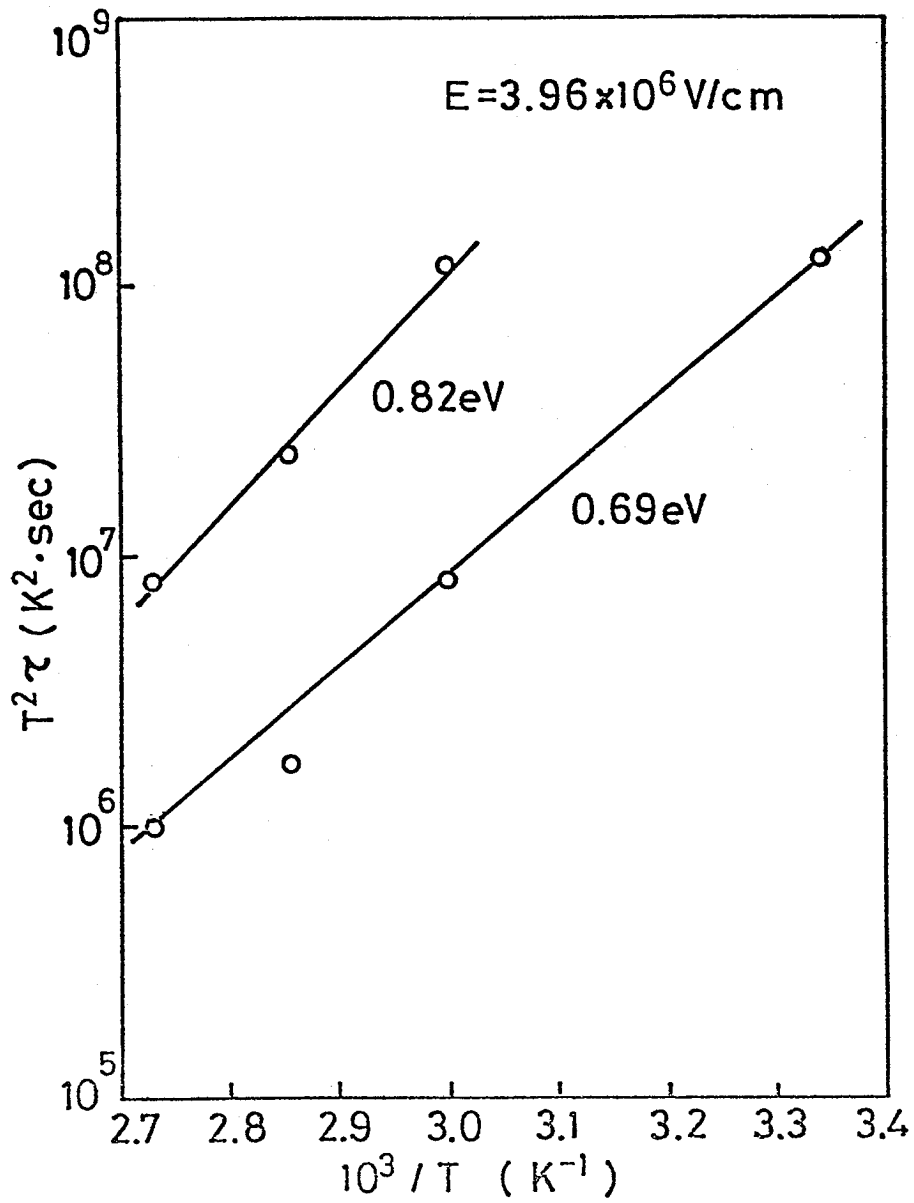


S. Yokoyama
Fig. 7

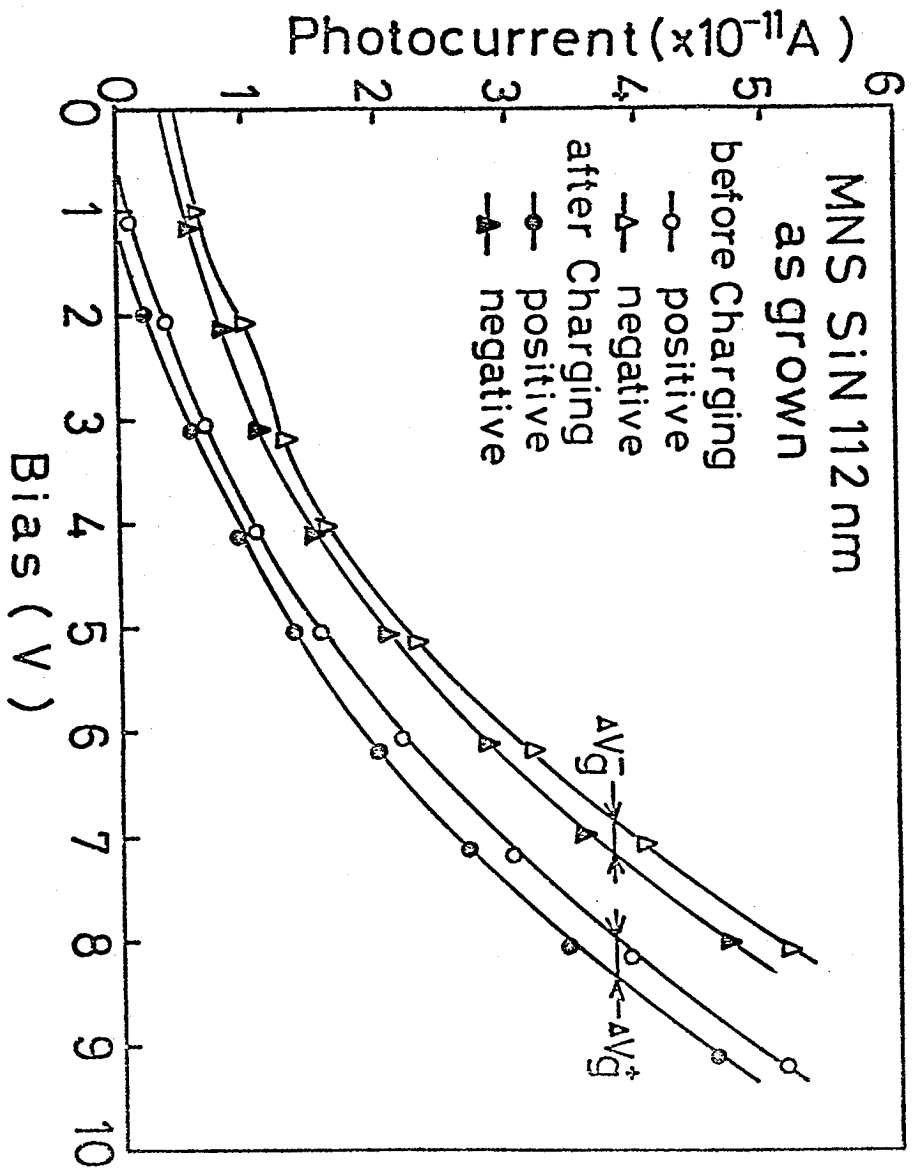




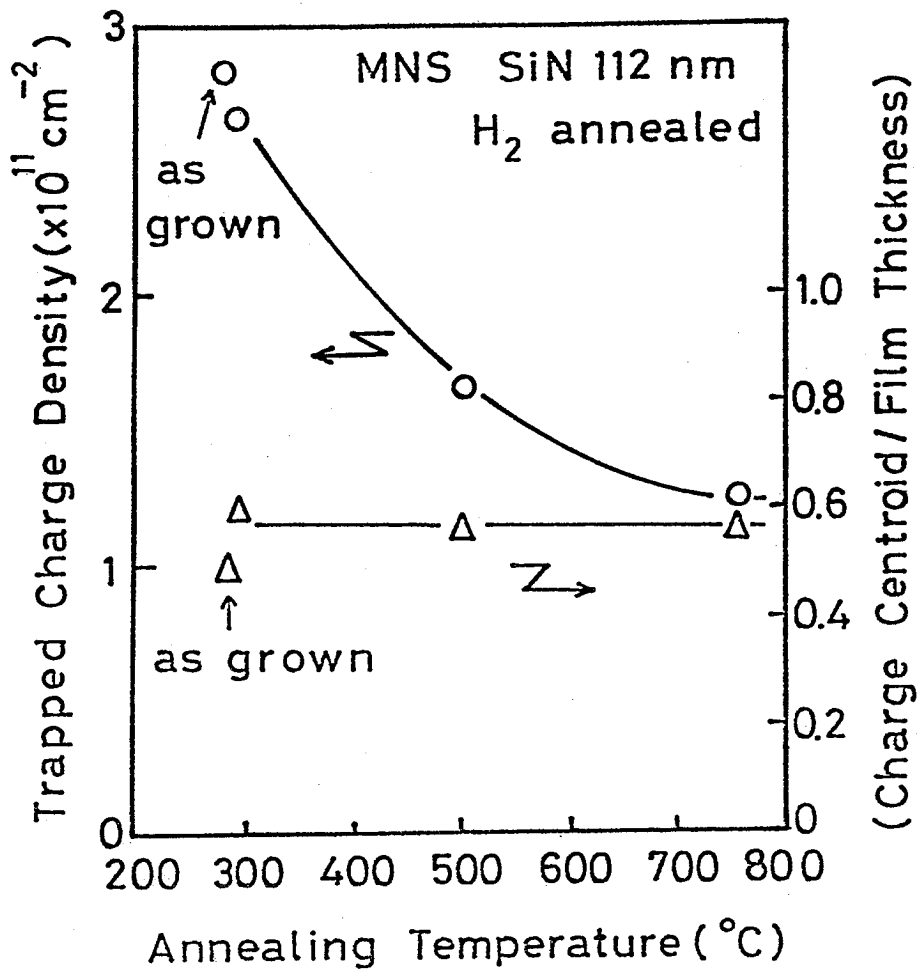
S. Yashoyama
Fig. 9



S. Yskoyama
Fig. 10



S. Yokoyama
Fig. 11



S. Yokoyama
Fig. 12

Internal photoemission in the anodic oxide/GaAs interface

S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka

Department of Electrical Engineering, Hiroshima, University, Hiroshima 730, Japan

T. Sawada and H. Hasegawa

Department of Electrical Engineering, Hokkaido, University, Sapporo 060, Japan

(Received 18 August 1980; accepted for publication 28 October 1980)

The barrier height at the anodic oxide/GaAs interface has been determined by internal photoemission of the metal-oxide-semiconductor structures. The height of the potential barrier between the oxide and GaAs is found to be 2.62 ± 0.05 eV for as-grown and 2.39 ± 0.05 eV for hydrogen-annealed specimens. Quantum yield below the photoemission threshold is interpreted in terms of electron emission from interface states at energies above midgap of GaAs.

PACS numbers: 79.60.Eq, 73.40.Qv, 73.20.Hb, 73.60.Hy

Insulating oxides formed on GaAs by anodization¹ are potentially used for application to metal-oxide-semiconductor (MOS) technology, surface passivation, and metal-insulator-semiconductor (MIS) solar cells. A common feature of compound semiconductor MOS systems is anomalous behavior in their capacitance and conductance. For better understanding of such electrical anomalies, Hasegawa and Sawada² have recently proposed the interface-state-band (ISB) model for GaAs MOS structures and justified the model by a quantitative analysis of transient capacitance and DLTS measurements. They assumed the barrier height at the oxide/GaAs interface being about 1.0 eV.³ Further examination of this barrier height is needed to settle or improve the ISB model.

In this letter, we report the first observation of internal photoemission from GaAs to anodic oxide and the direct determination of the barrier height at the oxide/GaAs interface. Also, an analysis of photoemission spectra has revealed the presence of a high density of interface states above midgap of GaAs.

GaAs(100) wafers with carrier concentration of $5.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (*n* type) and $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (*p* type) were used as substrates, which were oxidized by a mixture of propylene glycol and buffered (3%) aqueous solution of tartaric acid. Anodization in the constant current mode at 0.5 mA/cm² was followed by the constant voltage mode at 190 V. The postgrowth annealing was carried out at 300 °C for 1.5 h in a hydrogen atmosphere. Finally, semitransparent

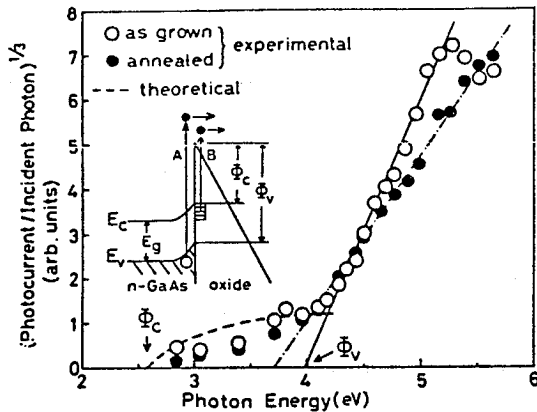


FIG. 1. Cube root of photocurrent per incident photon vs photon energy at a positive gate bias of 20 V for an as-grown and annealed *n*-GaAs MOS structures with an oxide thickness of 4000 Å.

Au or Pt dots (~200 Å thick) were deposited as gate electrodes for internal photoemission measurements. Monochromatic light from a high-pressure mercury arc lamp (75 W) was incident on the top of a metallic gate with a diameter of 2 mm, and the photocurrent was detected by a precision digital electrometer.

Figure 1 shows the photon energy dependence of the quantum yield, defined as photocurrent per incident photon. The energy band diagram for the anodic oxide/*n*-GaAs interface under a positive gate bias could be sketched as the inset of Fig. 1. Because of pinning of the surface Fermi level by a high density of interface states above midgap of *n*-GaAs,² even for a positive gate bias applied to an *n*-GaAs diode, the surface potential should remain in the deep depletion state. Then the measured quantum yield can be related to the two processes, A and B, as shown in the inset, where the process A is the ordinary emission from the valence band, and the process B is the electron emission from the interface states. An appreciable amount of photoelectrons created near the surface of GaAs might rapidly be captured by states in the oxide/GaAs interface, and the quasi-Fermi level of electrons in the interface states will move towards the conduction band edge of GaAs. The intercept of the straight line in Fig. 1 provides the barrier height Φ_v measured from the valence band maximum E_v .⁴ Obtained values of $\Phi_v = 3.98$ eV for an as-grown and 3.72 eV for an annealed diode. For *p*-type GaAs MOS structures, similar results as obtained in the *n*-GaAs MOS diodes have been reproduced. The threshold energy Φ_v is found to be 3.94 eV for an as-grown and 3.74 eV for an annealed specimen. Measured barrier heights decrease with increasing gate bias primarily owing to the image-force-barrier lowering. The barrier height Φ_c measured from the conduction band minimum can be determined from Φ_v by noting the relationship $\Phi_c = \Phi_v - E_g$. A plot of the barrier height Φ_c versus square root of the average electric field in the oxide E gives an image force dielectric constant in between $5\epsilon_0$ and $22\epsilon_0$. Taking into account distortion of the electric field due to oxide traps near the interface, the measured dielectric constant is consistent with a static dielectric constant of $8\epsilon_0$ obtained for AGW anodic oxides.⁵ From the extrapolations of the

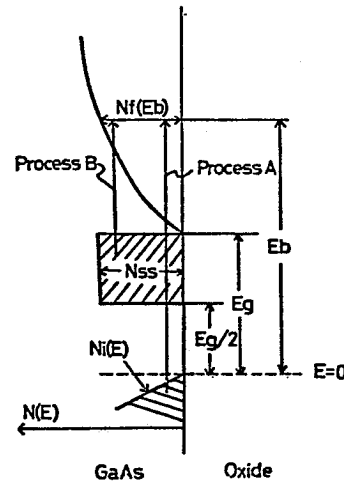


FIG. 2. Electronic density-of-state model for analyzing photoemission from interface states.

straight lines in Φ_c vs $E^{1/2}$ plots, the zero-field barrier heights are obtained to be 2.62 ± 0.05 eV for as-grown and 2.39 ± 0.05 eV for hydrogen annealed specimens. The lowering of the barriers by annealing is attributable to narrowing of the oxide band gap near the interface, since the content of As atoms in the oxide is significantly reduced by annealing at 300 °C.⁶ It should be noted that photoemission thresholds for Pt/anodic oxide (4000 Å)/*n*-GaAs diodes at a positive gate bias coincide with a result of Fig. 1 (Au gate specimens) within an accuracy of 0.05 eV, in spite of a work-function difference of 0.5 eV between Au and Pt.⁷ This implies the absence of photoemission of holes from a metal gate to the oxide.⁸ As shown in Fig. 1, an appreciable decrease in the photocurrent above 5.2 eV should originate in the optical absorption by electronic traps in the as-grown oxide. This anomaly of photocurrent disappears by hydrogen annealing possibly because hydrogen atoms passivate the electronic traps in the oxide.

Now we should discuss the photoemission yield more quantitatively. Figure 2 represents a schematic of electronic density of states near the interface. For the process A, the valence-band density of states (initial states) could be approximated as⁹

$$N_i(E) = 0 \quad \text{for } E > 0, \\ = -AE \quad \text{for } E < 0, \quad (1)$$

where A is the constant. According to Berglund and Spicer,¹⁰ the quantum yield Y_b for photoemission from the valence band of GaAs to the conduction band of the oxide is obtained by

$$Y_b(\hbar\omega, E_b) = CN_f(E_b) |M_{if}|^2 I(E_b) \\ \times [1 + \alpha(\hbar\omega)l(E_b)]^{-1} \int_{E_b}^{\hbar\omega} N_i(E - \hbar\omega) |E - E_b| dE, \\ = ACN_f(E_b) |M_{if}|^2 I(E_b) \times [1 + \alpha(\hbar\omega)l(E_b)]^{-1} (\hbar\omega - E_b)^3 / 6,$$

where C is the constant, N_f is the density of the final state, E_b is the barrier height, M_{if} is the matrix element for band-to-band transition, l is the mean-free length of the excited electrons in GaAs, and α is the optical absorption coefficient of GaAs.

In order to calculate photoemission from interface states, we have made the following assumptions: (i) The quasi-Fermi level at the interface moves close to the conduction band minimum E_c under light illumination. (ii) The density of interface states is constant over the energy range above midgap. (iii) The density per unit volume of interface states in the oxide $N(x)$, where the distance x is measured from the oxide/GaAs boundary, is given by

$$N(x) = N_0 \exp(-\lambda x). \quad (3)$$

Here, λ^{-1} denotes the average of spatial extent of interface states. Then, one obtains the density of interface states per unit area $N_{ss} = N_0/\lambda$. The photoemission yield from interface state Y_I is derived by substituting $\alpha(\hbar\omega) + \lambda$ for $\alpha(\hbar\omega)$ in Eq. (2) and by using

$$\begin{aligned} N_i(E) &= N_0 \quad \text{for } E_g/2 < E < E_g, \\ &= 0 \quad \text{for } E < E_g/2 \text{ or } E_g < E. \end{aligned}$$

Then,

$$\begin{aligned} Y_I(\hbar\omega, E_b) &= CN_f(E_b) |\overline{M_{if}}|^2 \\ &\quad \times I(E_b) [1 + \lambda I(E_b)]^{-1} F(\hbar\omega) \lambda N_{ss} / 2, \quad (4) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} F(\hbar\omega) &= E_g(\hbar\omega - E_b + 3E_g/4) \quad \text{for } \hbar\omega > E_b - E_g/2, \\ &= (\hbar\omega - E_b + E_g)^2 \quad \text{for } E_b - E_g/2 > \hbar\omega > E_b - E_g. \end{aligned}$$

Here, $\overline{M_{if}}$ is the matrix element for optical transition from interface states to the conduction band. In the derivation of Eq. (4), we have used the approximation $\lambda \gg \alpha(\hbar\omega)$. A value of $CN_f |\overline{M_{if}}|^2$ is estimated by fitting measured photoemission yield at 5 eV to Eq. (2), using values of $l \simeq 35 \text{ \AA}$,¹¹ $\alpha \simeq 10^6 \text{ cm}^{-1}$,¹² and $A \simeq 1.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$,¹³ for an as-grown n -GaAs MOS structure (Fig. 1). Because the interface states

are localized, we may assume that $|\overline{M_{if}}|^2 \simeq 0.1 |M_{if}|^2$ and $\lambda = 10^7 \text{ cm}^{-1}$.³ Then, the quantum yield due to photoemission from interface states calculated from Eq. (4) is fitted to measured yield by adopting $N_{ss} \simeq 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ (see Fig. 1). As understood from Fig. 1, hydrogen annealing significantly reduces N_{ss} . The estimated interface state density is quite consistent with a value of N_{ss} determined by capacitance voltage or DLTS measurements.²

In conclusion, the barrier height for the anodic oxide-/GaAs interface at zero-electric field is directly determined by internal photoemission. Photoelectric yield at photon energies below $\sim 4 \text{ eV}$ has been explained in terms of photoemission from interface states.

¹H. Hasegawa and H. L. Hartnagel, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 713 (1976).

²H. Hasegawa and T. Sawada, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 1478 (1979).

³T. Sawada and H. Hasegawa, *Phys. Status Solidi A* **54**, 689 (1979).

⁴B. E. Deal, E. H. Snow, and C. A. Mead, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1873 (1966).

⁵H. Hasegawa, K. E. Forward, and H. L. Hartnagel, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 567 (1975).

⁶G. P. Schwarts, B. Schwarts, D. DiStefano, G. J. Gualtieri, and J. E. Griffiths, *Appl. Phys. Lett.* **34**, 205 (1979).

⁷S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1969), p. 336.

⁸D. J. Dimaria and P. C. Arnet, *Appl. Phys. Lett.* **26**, 711 (1975).

⁹E. O. Kane, *Phys. Rev.* **146**, 558 (1966).

¹⁰C. N. Berglund and W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, A1030 (1964).

¹¹C. R. Crowell and S. M. Sze, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 242 (1966).

¹²C. J. Hwang, *J. Appl. Phys.* **40**, 3731 (1969).

¹³J. Chelikowsky, D. J. Chadi, and Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 2786 (1973).

Electron Spin Resonance in Discharge-Produced Silicon Nitride

Shin YOKOYAMA, Masataka HIROSE
and Yukio OSAKA

*Department of Electrical Engineering,
Hiroshima University, Hiroshima 730*

(Received October 29, 1980; accepted for publication December 1, 1980)

ESR signal from the defects in plasma-deposited silicon nitride has been observed, for the first time. The g -value (2.0055) is identical with that of silicon dangling bonds in amorphous Si: H, and the linewidth (14.5 G) is two times as large as that of amorphous Si: H for spin densities below 10^{18} cm^{-3} , above which narrowing of the linewidth takes place as in the case of amorphous Si: H. It is suggested that most of dangling bonds of nitrogen atoms in the silicon nitride are passivated by bonded-hydrogen and silicon dangling bonds are mainly responsible for the ESR signal. A correlation between the spin density and leakage current through the film is also discussed.

§1. Introduction

Plasma-deposited silicon nitride (PD SiN) has been widely used in Si integrated circuit as a final passivation film or interlayer insulation.¹⁾ Previous studies have revealed that the electronic transport in SiN films is dominated by a high density of trapping states.²⁻⁴⁾ Misawa *et al.*⁵⁾ have investigated the structure of chemically vapor-deposited SiN by pulsed neutron diffraction and showed the presence of small voids with a volume fraction of about 4%. They estimated the fraction of Si and N dangling bonds with respect to total concentrations of the both kinds of atoms being 0.15 and 0.14, respectively. In the case of PD SiN, most of these dangling bonds might be passivated by hydrogen atoms incorporated in the film.^{4,6)}

In this letter, we report the first observation of ESR signal arising from defects in PD SiN. We shall discuss about a correlation between the ESR signal and leakage current through the SiN film.

§2. Sample Preparation and Experimental

PD SiN films were grown by the rf glow discharge of a gas mixture of 10% SiH₄ and 16% NH₃ both of which were diluted with H₂. Quartz and crystalline Si substrates were used for ESR and I - V measurements, respectively. The reaction chamber is a vertical quartz tube with a diameter of 60 mm. An rf power was

supplied by two external ring electrodes with a spacing of 50 mm. Total pressure, rf power, and flow rates of SiH₄ and NH₃ were, respectively, 1 Torr, 10 watts, 10 sccm, and 11.5 sccm. The substrate temperature was held at 290°C. Optical emission from the SiH₄-NH₃-H₂ plasma was monitored during the deposition of SiN films. Optical emission lines from reactive species, Si(288 nm), SiH(415 nm), NH(337 nm), H α (656 nm) and H₂ in the plasma were quantitatively measured, and the detailed results will be reported elsewhere. Typical compositional ratio of an as grown film determined by infrared absorption and Auger Electron Spectroscopy was Si: N: H=51: 43: 6. The ESR apparatus is an X-band spectrometer with a magnetic field modulation of 100 kHz, and the ESR measurements were performed at room temperature.

§3. Results and Discussion

Figure 1 shows absorption derivatives of typical ESR signal for PD SiN and for chemically vapor-deposited (CVD) amorphous Si, which contains no bonded hydrogen. The g -value for the PD SiN coincides with that of the CVD amorphous Si, being attributable to silicon dangling bonds.⁶⁾ ESR signal from dangling bonds of nitrogen atom, if exist, should split to three lines because of its nuclear spin of unity.⁷⁾ We never found such signal in PD SiN. It is likely that most of dangling bonds of nitrogen atoms tend to be preferen-

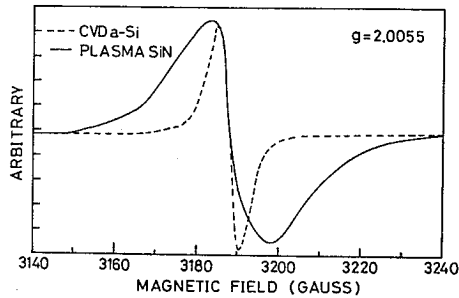


Fig. 1. The derivative ESR signals for plasma-deposited Si: N: H and CVD amorphous Si with spin densities of $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ and $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectively.

tially passivated by hydrogen atoms incorporated in the SiN network, because the binding energy of NH bond⁸⁾ (93.4 kcal/mol) is larger than that of SiH bond⁸⁾ (70.4 kcal/mol), and the total energy of the SiN matrix should be lowered by the selective attachment of hydrogen atoms to nitrogen dangling bonds. The observed spin density is dependent on the silane flow rate, being in the range of 10^{17} – 10^{18} cm^{-3} for as grown films. Figure 2 represents the peak-to-peak linewidth ΔH_{pp} measured as a function of spin density for PD SiN and amorphous Si: H.⁹⁾ At low spin densities ($<10^{18} \text{ cm}^{-3}$), the linewidth of PD SiN is two times as large as that of amorphous Si: H, narrowing at spin densities around 10^{19} cm^{-3} possibly due to the interaction between dangling bonds. Appreciable difference in linewidth between PD SiN and amorphous Si: H could partly be associated with difference in the compositions and local atomic arrangements near Si dangling bonds. Also, we could not rule out line broadening due to unresolved hyperfine-structures from nitrogen dangling bonds sitting in different environments.

The spin density measured as a function of annealing temperature is shown in Fig. 3(a). It should be noted that the spin density is reduced by about one order of magnitude through annealing in nitrogen atmosphere at temperatures above 400°C. The vibrational spectra of PD SiN revealed that the number of SiH bonds is unchanged by N₂ annealing in the temperature range 300 to 600°C. The number of NH bonds, however, is reduced by about 25% due to annealing at 300°C which is close to the deposition temperature. By annealing at temperatures above 300°C and below

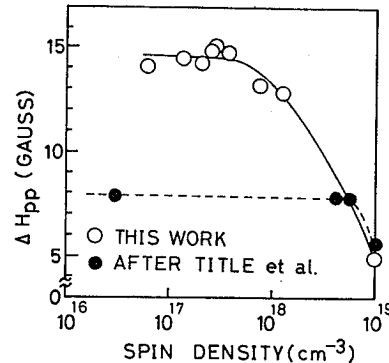


Fig. 2. The variation of peak-to-peak linewidth, ΔH_{pp} , with spin density for Si: N: H and amorphous Si: H. Silane flow rate for Si: N: H was changed from 2 to 20 sccm for changing spin densities.

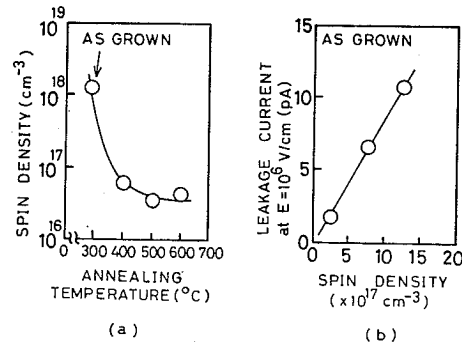


Fig. 3. (a) Annealing effect of the spin density for a Si: N: H film. (b) Leakage current through PD SiN at $E=1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ for an Al (1 mm ϕ)/SiN ($\sim 1000 \text{ \AA}$)/*n*-Si ($\rho=5 \text{ }\Omega\text{cm}$) structure as a function of spin density.

600°C, the content of NH bonds remains unchanged.¹⁰⁾ Therefore, it is likely that the reduction of spin density by annealing could be attributed to the partial decomposition of NH bonds, whose hydrogen and nitrogen atoms might migrate in SiN network to the sites of Si dangling bonds and relax the network. The minimum value of spin density so far achieved in PD SiN is $3.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for a specimen annealed in nitrogen atmosphere at 400°C. Figure 3(b) shows a correlation between the measured spin density and leakage current through the film at a low electric field. The conduction mechanism at electric fields around 10^6 V/cm is confirmed to be ohmic conduction through SiN. This suggests that ESR centers could be hopping sites of electrons injected into the SiN film.¹¹⁾

§4. Conclusion

The observed ESR signal in PD SiN is interpreted in terms of silicon dangling bonds in the network. The broad linewidth as compared to that of Si dangling bonds in amorphous Si:H is not fully explained at the present state. However, it is suggested that ESR centers could be hopping sites of electrons which give rise to leakage current through PD SiN.

Acknowledgment

The authors thank Dr. K. Kojima for his help to ESR measurements

References

- 1) A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 601.
- 2) P. C. Arnett and B. H. Yun: *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 94.
- 3) L. Popova, B. Antov and P. Vitanov: *Int. J. Electron.* **46** (1979) 487.
- 4) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara and H. Abe: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5470.
- 5) M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids* **34** (1979) 313.
- 6) M. H. Brodsky and R. S. Title: *Phys. Rev. Lett.* **23** (1969) 581.
- 7) C. J. Ultee: *Phys. Chem.* **64** (1960) 1873.
- 8) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond* (Cornel University Press, New York, 1960) 3rd ed., p. 85.
- 9) R. S. Title, M. H. Brodsky and J. J. Cuomo: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. W. E. Spear (CICL, University of Edinburgh, 1977) p. 424.
- 10) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara and H. Abe: to be published in *J. Electrochem. Soc.*
- 11) P. G. LeComber, A. Madan and W. E. Spear: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors*, ed. P. G. LeComber (Academic Press, London, 1973) p. 373.

Optical Emission Spectroscopy of the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ Plasma during the Growth of Silicon Nitride

Shin YOKOYAMA, Masataka HIROSE and Yukio OSAKA

Department of Electrical Engineering, Hiroshima University, Hiroshima 730

(Received November 15, 1980; accepted for publication December 25, 1980)

Optical emission spectroscopy of the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ glow discharge revealed the presence of the reactive species, Si, SiH, H, and H_2 in the plasma. The silane flow rate dependence of the emission intensities from these species has been well correlated with the growth rate of the resulting Si:N:H films and their compositional ratio of silicon to nitrogen. Furthermore, the numbers of SiH and NH bonds incorporated in the film are found to be proportional to the emission intensities of the SiH band and NH line, respectively. The growth mechanism of Si:N:H from the reactive SiH and NH molecules is discussed from these results.

§1. Introduction

Plasma-deposited hydrogenated silicon nitride (PD Si:N:H) has recently attained considerable importance in the field of silicon technology.^{1,2)} A number of studies have so far been done on the electronic properties of PD Si:N:H, but very little is known about the growth mechanism of the film.^{3,4)} For further improvements of the properties of PD Si:N:H, it is necessary to understand the decomposition reactions of NH_3 and SiH_4 gases during the growth of Si:N:H. Optical spectroscopy of emitted light from the reactive species in the glow discharge of a $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ mixture gas is expected to provide a great deal of information on physical and chemical processes taking place in the plasma.^{5,6)}

In this letter, we describe new insights on the growth mechanism of PD Si:N:H from optical emission spectroscopy of the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ plasma. In addition, compositional properties of PD Si:N:H will be discussed in conjunction with the decomposition kinetics of SiH_4 and NH_3 gases.

§2. Sample Preparation and Experimental

Plasma-deposited Si:N:H films were grown on crystalline Si substrates in a vertical quartz tube by the rf glow discharge of a mixture gas of 10% SiH_4 and 16% NH_3 , both of which were diluted with hydrogen. Substrate temperature, total pressure, rf power, and flow rate of NH_3 gas were, respectively, kept at 290°C, 1 Torr, 10 watts, and 11.5 SCCM. The flow rate of silane was changed from 2–20 SCCM in order to investigate the reaction processes among the reactive species in the plasma. Emitted light from the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ plasma, which is generated within 10 cm above a substrate surface, was reflected by a mirror mounted in the reactor and directly guided to the entrance slit of a grating monochromator. A photomultiplier signal was led to a lock-in amplifier.

§3. Results and Discussion

Figure 1 shows a typical optical emission spectrum from the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ discharge. We can detect many emissive species such as the Si (244 nm, 252 nm, 288 nm) lines, the SiH

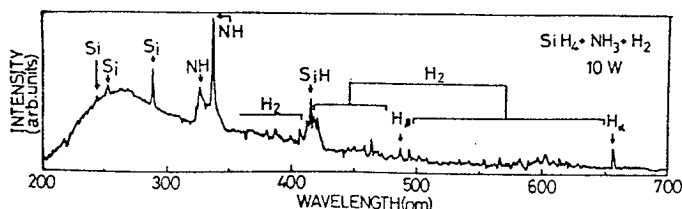


Fig. 1. Optical emission spectrum from the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$ discharge at a silane flow rate of 9.6 SCCM.

(414 nm) band, the NH (325 nm, 337 nm) lines, the $H\alpha$ (656 nm) line, and H_2 (464 nm) line. The emission lines expected from an excited nitrogen atom (411 nm, 415 nm) were undetectable, partly because the emission efficiency from atomic nitrogen is approximately 1/100 compared to that of a silicon atom.⁷⁾ In the case of the NH_3-H_2 (11.5 SCCM) discharge, optical emission from the N_2 (316 nm, 358 nm) lines were observed, whereas admission of 2.5 SCCM SiH_4 fades away the N_2 emission arising from N_2 produced by the recombination of excited atomic nitrogen.⁸⁾ Therefore, the absence of the N and N_2 emission lines in Fig. 1 suggests that quantities of reactive N and N_2 could be neglected as compared with that of reactive NH. The growth rate of Si:N:H and the compositional ratio of silicon to nitrogen are plotted as a function of silane flow rate in Fig. 2. Here, the compositional ratio Si/N was determined by the peak-to-peak heights of Si (LMM) and N (KLL) Auger signals and by the corresponding Auger sensitivities. In region A of the figure, the growth rate is proportional to the silane flow rate, implying that the growth rate is limited by the silane flow rate. In region B, highly insulating Si:N:H can be grown and the growth rate tends to saturate, possibly because a constant flow rate of NH_3

(11.5 SCCM) should restrict the reaction between NH_3 and SiH_4 . In region C, the growth rate again increases with increasing silane flow rate, and an appreciable increase in the compositional ratio occurs due to the deficiency of NH_3 gas as compared with SiH_4 gas. In the case of chemically vapor-deposited Si_3N_4 , the compositional ratio Si/N should be 0.75, and a value of 1.21 obtained here is apparently too high with respect to the stoichiometric value. Hydrogen content in the film is about 5 at.%, being less important in determining the compositional ratio.⁹⁾ This discrepancy might arise mainly from an ambiguity involved in the Auger sensitivities of Si (LMM) and N (KLL) signals from PD Si:N:H, but a relative change in the compositional ratio still makes sense. The emission intensities of the observed species as a function of the silane flow rate are shown in Fig. 3(a), where the emission intensity is calibrated using the diffraction efficiency of the grating monochromator and the sensitivity of the photomultiplier used. The emission intensities of the Si (288 nm) line and the SiH (414 nm) band are increased with increasing silane flow rate. On the other hand, the emission intensity of the NH (337 nm) line is weakened by increasing the silane flow rate. In region C, where Si-rich films grow, a relative intensity of the SiH band becomes significant as compared with that of the NH line. Note that the $H\alpha$ (656 nm) line intensity takes a minimum at a silane flow rate of 12 SCCM. The sum of emission intensities of the NH line and the SiH band is roughly proportional to the intensity of the $H\alpha$ line, if the emission efficiencies of SiH and NH are taken into account.¹⁰⁾ A plot of the H_2 emission intensity vs. silane flow rate also qualitatively exhibits a similar behavior to that of the $H\alpha$ line. The Si emission intensity changes in the same manner as the SiH band, but the emission efficiency from an excited Si is about 10 times larger than that of SiH,¹¹⁾ so that the relative amount of reactive Si atoms appears to be less important in comparison with SiH.

As shown in Fig. 3(b) the emission intensity of the Si (288 nm) line and SiH (414 nm) band is nearly proportional to the partial pressure of SiH_4 , except for a silane flow rate of 20 SCCM (partial pressure of 6.3×10^{-2} Torr), and the emission intensity of NH (337 nm) line is also

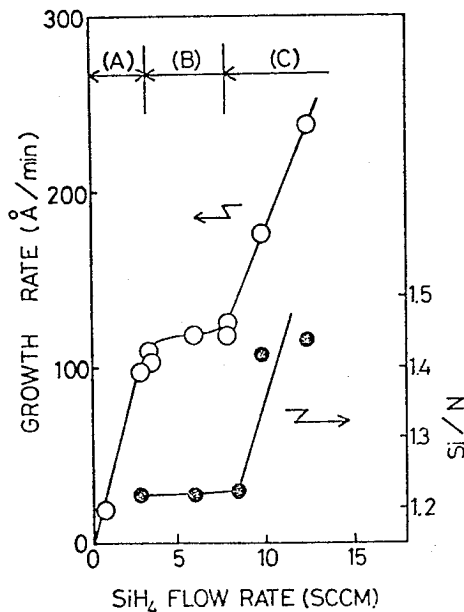


Fig. 2. Growth rate of Si:N:H films and the compositional ratio of silicon to nitrogen, Si/N, plotted as a function of silane flow rate.

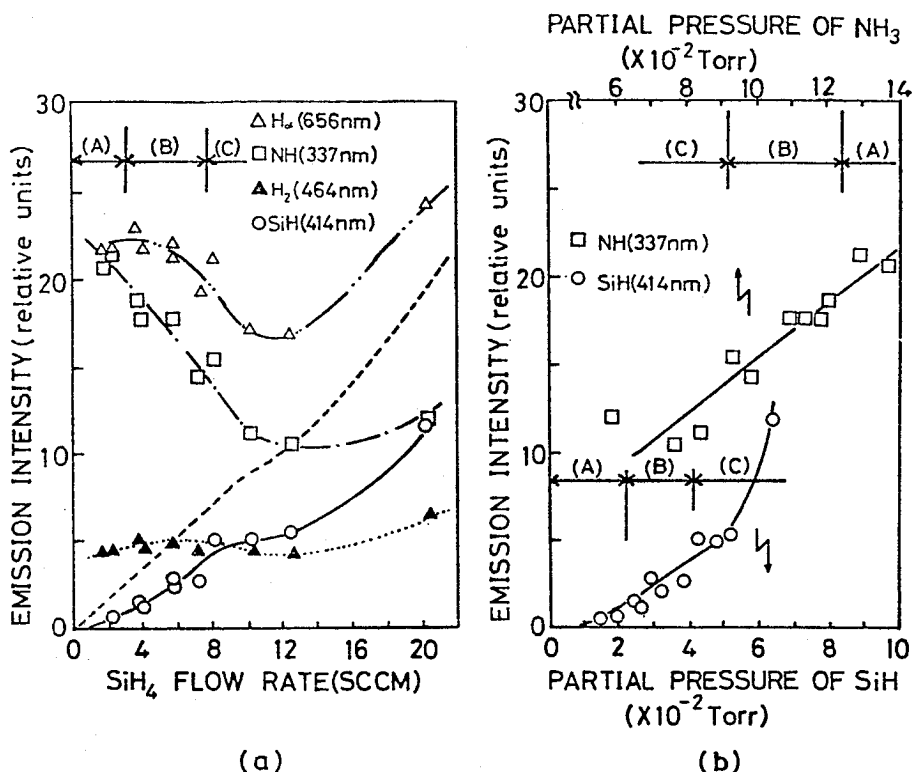


Fig. 3. (a) The emission intensities of the SiH (414 nm) band, the NH (337 nm) line, the H α (656 nm) line, and the H₂ (464 nm) line as a function of silane flow rate. The dashed curve refers to the intensity of the SiH band corrected by the emissivity of SiH with respect to that of NH. (b) The emission intensities of the SiH (414 nm) band and the NH (337 nm) line vs. partial pressures of SiH₄ and NH₃ gases.

proportional to the partial pressure of NH₃. The possible explanation for this result is as follows: In the low temperature plasma with a low concentrations of SiH₄ and NH₃, both of which are well diluted by H₂, the optical emission intensities from the reactive species will be proportional to the molar concentrations of the component gases or their partial pressures.¹²⁾ Therefore, the observed emission intensities will provide the concentrations of the corresponding species in the plasma. As for a silane flow rate of 20 SCCM, the mixture gas could not be regarded as a well-diluted gas and hence the emission intensity of the SiH band is no longer proportional to the partial pressure of SiH₄.

From the above we discuss the decomposition reactions of SiH₄ and NH₃ gases. If the optical emission from the H α line is attributable to dissociated hydrogen atoms from H₂ gas, then the H α emission intensity should be almost constant for different flow rates of SiH₄

and the curve of the H α line in Fig. 3(a) could not be explained. It is reasonable to assume that a change in the emission intensity of the H α line by the silane flow rate is caused by the atomic hydrogen created through the dissociation reactions of both SiH₄ and NH₃, because the emission intensity of the H α line is roughly proportional to the sum of the emission intensities of the SiH band and the NH line. The dissociation of SiH₄ and NH₃ should occur more efficiently than that of H₂ in the glow discharge at a low rf power of 10 watts, since the binding energies of both SiH bond¹³⁾ (70.4 kcal/mol) and NH bond¹³⁾ (93.4 kcal/mol) are smaller than that of HH bond¹³⁾ (104.2 kcal/mol). Indeed, Fig. 4 shows a correlation between the numbers of SiH and NH bonds and the emission intensities of the corresponding species in the plasma. In region B, the numbers of SiH and NH bonds incorporated in the films are, respectively, proportional to the emission intensities of the

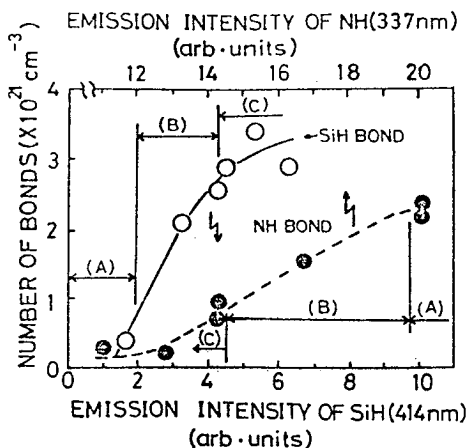


Fig. 4. The numbers of SiH and NH bonds vs. the emission intensities of the SiH (414 nm) band and the NH (337 nm) line.

SiH band and the NH line during the growth of the films. This implies that reactive SiH and NH molecules are transported onto the substrate surface and surface reactions between both species should take place, producing the Si-N network in which Si-H and N-H bonds might be incorporated to passivate dangling bonds and/or reduce the total energy of the system.¹⁴⁾

In conclusion, it is shown that the decomposition reaction of SiH₄ and NH₃ gases produces emissive atomic hydrogen as well as excited SiH and NH molecules. Implication of the surface reactions between SiH and NH molecules has been obtained through a good correlation between the numbers of SiH and NH bonds in the film and the emission intensities

of SiH and NH.

References

- 1) E. A. Taft: *Solid State Sci.* **118** (1971) 1341.
- 2) A. K. Sinha, H. J. Levinstein, T. E. Smith, G. Quintana and S. E. Haszko: *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 601.
- 3) G. Turban and Y. Catherine: *Thin Solid Films* **48** (1978) 57.
- 4) T. Tsuchimoto: *Oyo Buturi* **4g** (1978) 473 [in Japanese].
- 5) M. Taniguchi, M. Hirose, T. Hamasaki and Y. Osaka: *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 787.
- 6) W. R. Harshbarger and R. A. Porter: *Solid State Technol.* **21** (1978) 99.
- 7) A. R. Striganov and N. S. Sventitskii: *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (Plenum Press, New York, 1968) p. 23.
- 8) A. Richard, E. Bloget, L. Hochard, Ph. Leprince and J. Marec: *Proc. 3rd International Symposium on Plasma Chemistry*, ed. P. Fauchais (Universite de Limoges, 1977).
- 9) S. Yokoyama, N. Kajihara, M. Hirose, Y. Osaka, T. Yoshihara and H. Abe: *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5470.
- 10) W. H. Smith: *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 520.
- 11) W. L. Wiese, M. W. Smith and B. M. Miles: *Atomic Transition Probabilities* (National Stand. Ref. Data System, Washington, 1969).
- 12) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka: *Proc. 4th Symp. on Ion Sources and Ion Application Technology*, ed. T. Takagi (The Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1980) p. 359.
- 13) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond* (Cornel University Press, New York, 1960) 3rd ed., p. 85.
- 14) T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka: to be published in *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980).

Plasma CVD SiN の Characterization

横山 新 ・ 梶原 信之
広瀬 全 孝 ・ 大坂 之雄
 (広島大)
吉原 務 ・ 阿部 東彦
 (三菱)

1980年2月21日

社団法人 電子通信学会

Plasma CVD SiN の Characterization

CHARACTERIZATION OF
PLASMA CVD SiN FILMS

横山新 Shin YOKOYAMA
大坂之雄 Yukio OSAKA
梶原信之 Nobuyuki KAJIHARA
吉原 務* Tsutomu YOSHIWARA
広瀬全孝 Masataka HIROSE
阿部 東彦* Haruhiko ABE

広島大学 工学部
*三菱電機 LSI 開発センター
Hiroshima University LSI Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corp.

1. まえがき

SiH₄とNH₃混合ガスのグロー放電分解法によって作られるPCVD-SiN膜はMOS LSIのpassivation, 層間絶縁膜などに近年盛んに利用されるようになってきた。今までにPCVD-SiN膜の組成や屈折率, 内部応力, 密度, 電気抵抗, vibrational spectraなどの膜成長の条件(ガス組成, RF power, 基板温度等)への依存性が議論されている。^{1~3)} PCVD-SiN膜には5~10 at. %の結合水素が含まれており, その組成は熱分解SiN膜がSi:Nの2元系であるのに対してSi:N:Hの3元系となっている。したがって電気伝導機構や耐熱性は熱分解SiN膜と比べてかなり異なっていると考えられる。熱反応で生成されたCVD-SiN膜の電気伝導機構は本質的にPoole-Frenkel伝導として解釈できるとするモデル^{4~6)}が提出されているが, PCVD-SiN膜についてはその機構について検討された例がほとんどない。

本研究では, 赤外線電子分光(AES), 赤外吸収によってPCVD-SiN膜の構造的性質を, Al(or Au)/SiN/Al(MNM)又はAl(or Au)/SiN/m-Si(100)(MNS)構造の電流-電圧(I-V)及び容量-電圧(C-V)特性, 内部光電子放出の測定によって電子的特性を調べ, 構造と電子的特性の間の密接な相関を見出した。その結果を用いてPCVD-SiN膜の電気伝導機構について検討した。

2. サンプル製作及び実験方法

PCVD-SiN膜はSiH₄, NH₃, N₂の混合ガスの高周波(13.56 MHz)グロー放電によって, 基板温度300°Cで成長させた。赤線分析に用いたサンプルはSiN/Si構造で, SiN膜厚505Åと1950Åである。これ以上の膜厚ではSiN膜のcharge-upのため測定不能である。測定はArイオンエッチングを連続して行ないSi, Nのin-depth profileを得た。赤外吸収測定はSi上に成長した4000~11826ÅのSiNについて行ない, Si-H, N-H bondsの定量評価を試みた。Al(or Au)/SiN/Al及びAl(or Au)/SiN/m-Si(100)ダイオード(電極面積=7.85×10⁻³cm², 又は3.14×10⁻²cm²)について, I-V, C-V特性を測定した。内部光電子放出の測定ではSiN膜上に~200Å thick Au gate (1.96×10⁻¹cm²) 又は薄いAl gate (4×10⁻²cm²)を蒸着したMNM or MNSサンプルを用いた。内部光電子放出測定のプロック図を

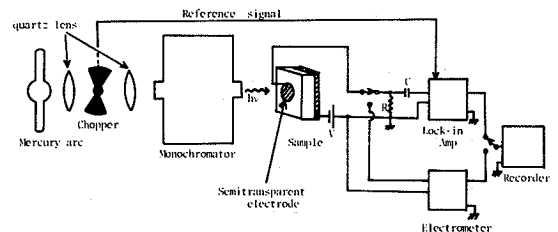


Fig. 1 内部光電子放出測定装置

Fig. 1に示す。高圧水銀ランプの光を(ロックイン検出の場合は chopper を通して)単色光にシカンプルに照射して photocurrent をデジタル Electrometer 又はロックインアンプにより検出した。I-V測定は step bias を印加して行なった。又 step bias に対する電流の過渡応答の温度依存性を測定することにより、SiN中のトラップ準位についての情報を得ることもできた。C-V測定は10 Hz~210 kHzの周波数範囲で行なった。

3. 結果及び考察

3-1 PCVD-SiN膜の構造

Fig. 2は1950 Å SiN膜のAESによる in-depth profile である。SiN中のSiのLMM遷移及びSi基板中のSiのLMM遷移がそれぞれ88 eV, 92 eVに検出される。両者の微分信号の peak to peak は Si/SiN遷移領域において重なり合うので分離、定量することはむづかしい。深さ方向の組成変化はゆるやかに Si と N の組成比 Si/N は元素のオーセンティシティ⁷⁾を用いると平均1.2となる。505 Åの膜のSi/Nは0.85であり厚い膜ほどSi richの傾向を示す。また、Si/SiN界面及び表面に見られる微量の酸素はそれぞれ膜成長時のSi及びSiN膜の自然酸化膜によるものである。Si/SiN界面の酸素ピークは505 Åの膜の方が1950 Åの膜に比べると大きい。SiN成長中にSi表面酸化層の酸素原子は界面から膜中へ拡散する結果、界面近くの実効酸素濃度は成長時間の長い、すなわち厚い膜ほど低くなると思われる。Si/SiN界面の酸素の存在は、この界面でのSiN膜がSi:N:H:O(0は微量)の4元素となるために障壁高さの変化をもたらす。これは後

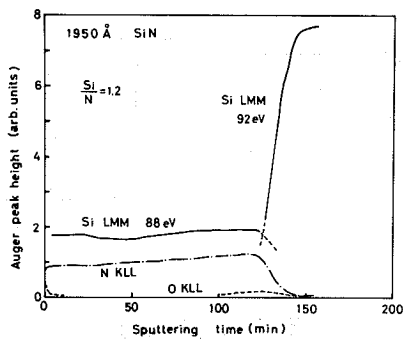


Fig. 2 PCVD-SiN膜の in-depth profile

に述べる内部光電子放出により確かめられた。

Si上のSiN膜(11826 Å)の振動スペクトルから得られる吸収係数をFig. 3に示す。吸収係数 α は透過曲線の back ground 透過率 T_0 , 測定値 T から次式で算出した。

$$T = T_0 \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

ここで d は SiN 膜厚である。3340 cm^{-1} の N-H bond の吸収と 2180 cm^{-1} の Si-H bond の吸収は stretching mode で、これに対しては単純調和振動子の仮定が成り立つので吸収係数から次の式により Si-H 及び N-H bonds の数が評価できる⁸⁾。

$$N = \frac{c n \mu}{2 \pi^2 e_s^*{}^2} \int \alpha(\omega) d\omega \quad (2)$$

ここで N = 単位体積当たりのボンド数, c = 光速, n = 屈折率, α = 吸収係数, e_s^* = 考えているボンドの固体中での有効 charge, μ = 換算質量, ω = 光の振動数。

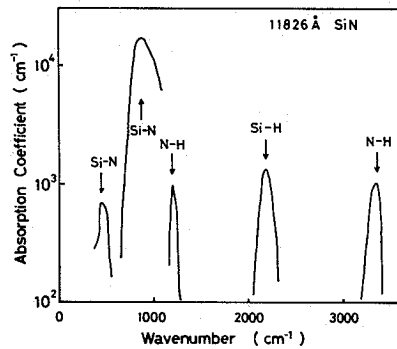


Fig. 3 PCVD-SiN膜の赤外吸収係数

定量に際して Si-H ボンドの有効 charge は Brodsky ら⁹⁾の結果を用いた。N-H ボンドの有効 charge は $P = E \cdot p$ の dipole moment を 1.28 D (D: Debye 単位 = 10^{-18} esu)⁹⁾ として計算される値を用いた。その結果を Table. 1 に示す。このボンド数の計算値は真値の2倍くらいになることがわかっている⁸⁾ので膜中に結合水素が 5~10 at. % 含まれていることがわかる。Si-H₂ や Si-H₃ の形で含まれる結合水素は、グロー放電分解

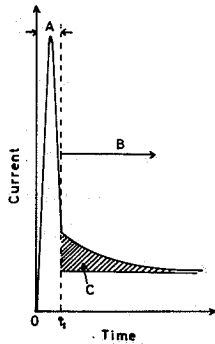
Table. 1 PCVD-SiN膜中の Si-H 及び N-H ボンド数

SiN Film Thickness	Bond	Si-H	N-H
11826 Å		$7.9 \times 10^{21}/\text{cm}^3$	$1.5 \times 10^{21}/\text{cm}^3$
9700		6.0×10^{21}	9.3×10^{20}
4000		4.6×10^{21}	1.1×10^{21}

法によるアモルファス Si:H alloy において 350°C 程度の α - β で放出される。¹⁰⁾ PCVD-SiN の場合 500°C の α - β でもほとんど吸収係数が変化しないことから結合水素は主として Si-H の形で存在すると考えられる。

3-2 SiN 中のトラップ

Al/SiN(505Å)/Si 構造のゲートに正の step bias を印加したとき流れる過渡電流は Fig. 4 に示すように変化する。図の A の部分 ($0 \leq t \leq t_1$) は



MNS 容量への充電電流、それ以後の B の部分 ($t \geq t_1$) が SiN 中のトラップへの充電電流によるものである。また斜線部分の面積 C から total trap 濃度が見積もられる。B の領域の過渡電流は、Fig. 5 に示すように最も長い時定数 τ_1

Fig. 4 MNS 構造の電流のインデックス応答

に対応する電流成分 I_1 を全電流 I から差し引き、次に時定数 τ_2 をもつ電流成分 I_2 を定めるという手順によって、通常 2~3 成分の時定数成分に分解される。この時定数の温度依存性 (Fig. 6) より trap の活性化エネルギー 0.69 eV, 及び 0.82 eV が得られる。この値は Poole-Frenkel 効果による低減した実効 trap 深さ ϕ_{eff} である。電界のないときの trap 深さ ϕ_t は次式で与えられる。¹¹⁾

$$\phi = \phi_{eff} + \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_d}} \quad (3)$$

ここに q は電子電荷, ϵ_d は鏡像力誘電率で

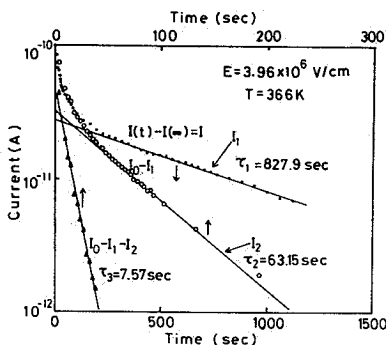


Fig. 5 過渡電流からの時定数の決定

ある。Ed は光学的誘電率 $3.8 \epsilon_0$ ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$ に対応する値) を用い、⁴⁾ 測定電界 $E = 3.96 \times 10^6 \text{ V/cm}$ を用いて $\phi_t = 1.46 \text{ eV}$, 及び 1.59 eV となる。これらの trap states は 3-4 節で述べる Poole-Frenkel 伝導に寄与していると考えられる。Fig. 4 C の部分の面積から得られる total trap 濃度は $5.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で C-V 特性の flat-band shift から得られた値 $4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ とよく一致する。

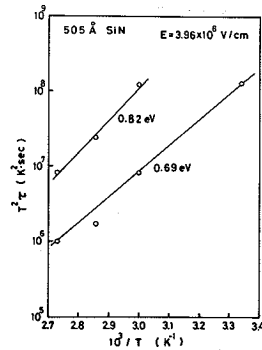


Fig. 6 時定数の温度依存性

3-3 内部光電子放出による障壁高さ

Fig. 7 に Au/SiN(505Å)/n-Si 構造を用いて測定した Si-SiN system の内部光電子放出スペクトルの Fowler plot を示す。挿入図から分かるように、光電子は Si の価電子帯から励起され SiN の伝導帯をこえる過程が支配的である¹²⁾ から Si-SiN 障壁高さは 2.18 eV と与えられる。

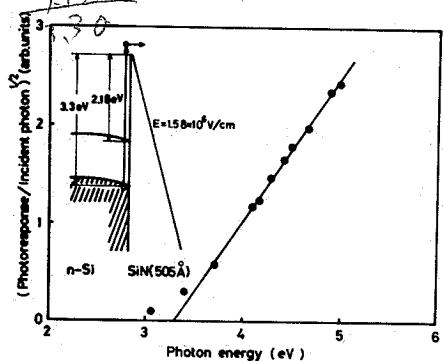


Fig. 7 光電応答/光強度 vs. フォトンエネルギー

Fig. 8 は 4000 Å の SiN-Si system の障壁高さの電界強度依存性を示す。障壁高さのエラーは光の波長と膜厚が comparable であるため photoresponse に干渉によるうねりが生ずるためのものである。鏡像力効果による電界の上昇と共に障壁高さの減少が観

測される。比較的大きな電界強度 ($\sim 2 \times 10^6$ V/cm) では、鏡像力誘電率 $3.8 \epsilon_0$ に対応する直線 (図中破線) に近い変化を示すが、低電界側では鏡像力誘電率が見掛け上、小さくなる。この原因は横軸の平均電界が鏡像力効果が生じる Si/SiN 界面近くの電界強度を正しく与えていないためと考えられる。すなわち、界面の電界強度は trapped charge による平均電界より低められ、この影響が特に低電界領域において顕著であると考えられる。

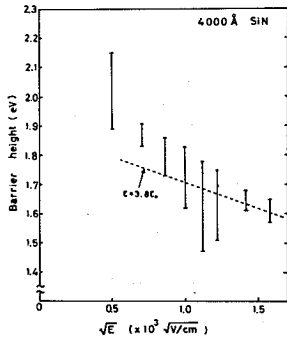


Fig. 8 Si/SiN 障壁高さの電界強度依存性

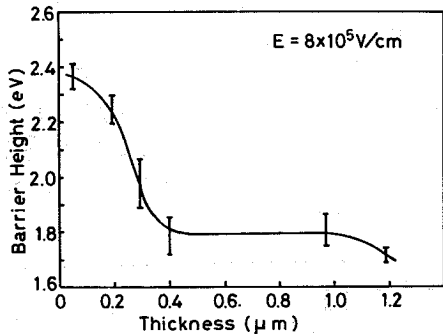


Fig. 9 Si/SiN 障壁高さの膜厚依存性

Fig. 9 は Si-SiN system の電界強度 $E = 8 \times 10^5$ V/cm で測定した障壁高さの膜厚依存性を示している。2000 Å 以下の膜厚で障壁高さが急増する傾向がみられる。このことは 3-1 で述べた薄い膜ほど SiN/Si 界面近傍に検出される酸素濃度が多いため界面近くの PCVD-SiN 膜の突起 band gap が増大する結果と考えられる。(oxy nitride の band gap は SiN の band gap 4.5 eV より大きい。¹³⁾)

3-4 MNM 及び MNS ダイオードの I-V 特性
本研究では特にこの他に、残り Top gate に正 bias を印加したときの I-V 特性を論じる。Fig. 10

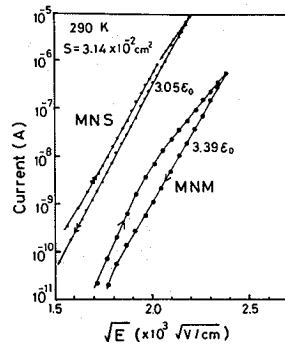


Fig. 10 MNS 及び MNM 構造の I-V 特性

は Al/SiN (1117 Å)/m-Si (100) 構造 及び Au/SiN (1090 Å)/Al の I-V 特性の Poole-Frenkel plot である。図に示すように注入形の hysteresis 特性を示す。電界強度を上昇させてゆく $\sim 4 \times 10^6$ V/cm 付近で折れ曲がりを見せ、電界強度を下降させてゆくときは広い範囲 (3 桁以上) で直線になる。MNM と MNS で電流 order が異なるのは、後述するように Poole-Frenkel (P-F) 伝導とすれば trap 深さの違いによると考えられる。MNS 構造 (1950 Å SiN) で印加 bias に対する flat-band 電圧の変化を定容量追従法により測定した結果は、MNOS XEII ダイオードと類似の特性を示した (Fig. 11)。

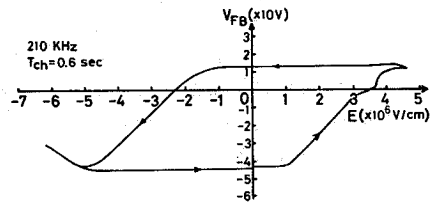


Fig. 11 印加電圧 (印加時間 = 0.6 sec) に対するフラットバンド電圧の変化

この結果より I-V 特性の折れ曲がりを見せる臨界電界 ($\sim 4 \times 10^6$ V/cm) 以上で SiN 中の trap states への電子捕獲がほぼ飽和し記憶される結果、hysteresis 特性が観測されると考えられる。MNS ダイオードが MNOS 構造に近いことは、AES の結果や SiN/Si 界面の障壁高さの測定と矛盾しない。電界強度を下降させてゆくときの直線部分の傾きから、誘電率 $3.05 \epsilon_0 \sim 3.39 \epsilon_0$ が得られる。この値は光学的誘電率 $3.8 \epsilon_0$ に近い。一方、Fig. 10 の MNS 及び MNM 構造の I-V 特性を電界下降部分で Fowler-Nordheim (F-N) plot してよく直線になる。3-3 で述べた内部光電子放出の測定より得られた障壁高さをを用い、さらにガウス型の SiN 膜厚のゆらぎ

を仮定して、F-N plotの直線の傾き及び電流の絶対値を理論式(後述の(4),(5)式)にフィットさせることにより、トンネル電子の有効質量 m^* を $0.56 \sim 0.68 m_0$ を得る。この値は SiO_2 中の m^* (14) と比べて幾分か大きいのが妥当な値である。このように室温のI-V特性は見掛け上 P-F伝導でも F-Nトンネルでも説明できるように見える。しかし、次に述べる温度依存性から室温付近においては P-F伝導が支配的であることが結論される。

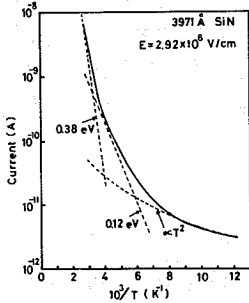
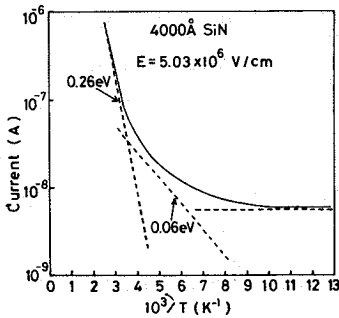


Fig. 12 (a) MNS構造の電流の温度依存性



(b) MNM構造の電流の温度依存性

Fig. 12 (a) は $\text{Au}/\text{SiN}(3971 \text{ \AA})/\text{m-Si}$ 構造の、Fig. 12 (b) は $\text{Al}/\text{SiN}(4000 \text{ \AA})/\text{Al}$ 構造の電流の温度依存性を示している。低温領域の温度依存性の弱い電流成分は、F-Nトンネルによるものである。すなわち、MNM又はMNS構造においてMetal (Al) 又はSiの伝導帯からSiNの伝導帯へのトンネル電流 I_{MNM} , $I_{\text{S} \rightarrow \text{N}}$ は膜厚のゆらぎを考慮すると次の式で与えられる。(別の講演“多結晶Si MOSの特性評価”参照)

$$I_{\text{M} \rightarrow \text{N}} = \frac{m_0}{m^*} \left(\frac{qE}{8\pi h \phi} \right) \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3h q E}\right) \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3h q E} - \frac{\Delta}{S_0} \right)^2\right] \quad (4)$$

$$I_{\text{S} \rightarrow \text{N}} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3h q E}\right) \exp\left[\frac{1}{4} \left(\frac{4\sqrt{2m^*} \phi^{3/2}}{3h q E} - \frac{\Delta}{S_0} \right)^2\right] \exp\left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right] \exp\left(\frac{q\psi_s}{kT}\right) \quad (5)$$

ここに $A^* = 4\pi q \langle m \rangle R^2 / h^3$, $\langle m \rangle$ は $\text{Si}(100)$ 面からの電子放出に対する実効質量, m^* はトンネル電子の有効質量, 又は障壁高さ, E_C は Si の伝導帯の底のエネルギー, E_F は Si のフェルミエネルギー, ψ_s は Si の表面ポテンシャルである。Metalからのトンネルでは温度依存性は無い。一方、 Si からのトンネルでは表面バンドが十分 accumulate するような bias を印加した時は (5) 式の最後の2項の積は ~ 1 となり電流は T^2 に比例する。Fig. 12 (a) (b) の低温領域の温度依存性は破線の計算値に示すように (4), (5) 式をよく満たしている。低温領域のトンネル電流成分を測定値から差し引くと、Fig. 12 (a) (b) 共に2つの活性化エネルギーを持つ輸送機構が現れる。これはトンネル効果では説明できない。高い活性化エネルギー 0.26 eV 及び 0.38 eV に対応する温度領域のI-V特性が Poole-Frenkel plot によくフィットすることは既に述べた。低い方の活性化エネルギー 0.06 eV 及び 0.12 eV を与える温度領域についても同様である。よってこれらの活性化エネルギーは P-F伝導に寄与する trap 深さを与えていると解釈できる。(3) 式及び $\epsilon = 3.8\epsilon_0$ を用いて帯電界での trap 深さを求めると MNM 構造に対して 1.14 eV 及び 0.93 eV が、MNS 構造に対して 1.05 eV 及び 0.79 eV が得られる。これらの値は 3-2 で述べた 505 \AA の SiN 中の trap 深さ 1.59 eV 及び 1.46 eV と幾分異なるが、2つの trap level の存在を得た点で共通している。トラップ深さのわずかな変化はオービ分析によっても知られるように Si/N の組成比が膜厚に依存するため、 SiN 膜厚によらずトラップの平均深さが異なること、及び基板の違い (Si or Al) によるプラズマからの膜成長機構の違いに帰せられる。

上記の伝導機構について更に確かめるため、低温領域での $\text{Au}/\text{SiN}(1090 \text{ \AA})/\text{Al}$ 及び $\text{Al}/\text{SiN}(505 \text{ \AA})/\text{m-Si}(100)$ 構造のI-V特性を F-N 及び P-F plot した結果を Fig. 13 (a) (b) に示す。3-3 で得られた障壁高さ ϕ と F-N plot の傾き、及び電流の絶対値から求めたトンネル電子の有効質量は MNM 及び MNS 構造に対してそれぞれ $0.91 m_0$ 、及び $0.83 m_0$ である。有効質量が幾分か大きいのは Trapped charge による内部電界が平均電界と異なること、及び障壁高さの不正確さに

よると考えられる。膜厚ゆらぎ割合は16%程度であるが、これは障壁高さの局所的なゆらぎをも含んでいる。一方 Poole-Frenkel plot から得られる誘電率は38~42 ϵ_0 で異常に大きな値が得られる。以上より P-F 伝導は高温領域で、F-N トネリは低温領域で支配的になるが、この温度領域は Metal/SiN 又は Si/SiN 障壁高さ、トラップ濃度と深さなどによって変化する。例えば、障壁高さの高い505Åの SiN 膜をもつ MNS 構造では高電界 (4×10^6 V/cm) 領域で室温まで F-N トネリが支配的である。これは SiN 中のトラップへの熱的な電子注入が障壁が高いため高温まで起こりにくく、P-F 伝導の場与が室温以上でしか大きくならないことによる。

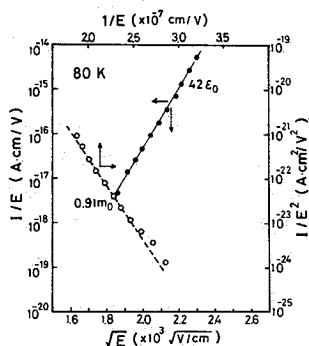


Fig. 13 (a) Au/SiN(1090Å)/Al 構造の低温 I-V 特性

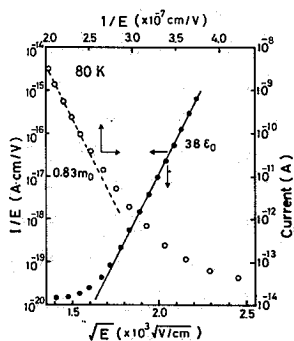


Fig. 13 (b) Al/SiN(505Å)/m-Si(100) 構造の低温 I-V 特性

4. 結論

本論文で用いられた PCVD-SiN 膜は Si/N の比からみると Si rich であり、この傾向は厚い膜の方が大きい。膜中には、Si-H, N-H bonds が各々 $\sim 10^{21}$ cm⁻³ のオーダー存在し、これらの結合水素は、過剰 Si の dangling bond を補償しているため SiN 中

のトラップ密度は 5×10^{17} cm⁻³ (密度換算で 9.9×10^{17} cm⁻³) と低くおさえられている。Si-SiN system の障壁高さが膜厚の増大と共に減少することは Si/SiN 界面の酸素濃度が成長時間と共に SiN 中の拡散効果により低下することによって説明できる。

Current DLTS から少なくとも 27 の trap level が検出された。MNM, MNS 構造の I-V 特性は臨界電界 ($\sim 4 \times 10^6$ V/cm) で折れ曲がりを見せ、trapped charge による内部電界の乱れが生じていることを示唆している。MNM 及び MNS 構造において、正 gate bias 時の伝導機構は本質的に同じで、高電界において、高温領域では Poole-Frenkel 伝導、低温領域では Fowler-Nordheim トネリが支配的である。

References

- 1) E.A. Taft, J. Electrochem Soc.: Solid State Science, Vol. 118, No. 8, Aug. 1341 (1971).
- 2) R.S. Rosler et al.: Solid State Tech. June 45 (1976).
- 3) A.K. Sinha et al, J. Electrochem. Soc. 125, 601 (1978).
- 4) S.M. Sze, J. Appl. Phys. 38, 2951 (1967).
- 5) C.M. Svensson, J. Appl. Phys. 48, 329 (1977).
- 6) Lilianna Popova et al, Int. J. Electronics 46, 487 (1979).
- 7) Lawrence E. Davis et al, " Handbook of Auger Electron Spectroscopy " page 13, Physical Electronics Industries, Inc. Second Edition (1976).
- 8) M.H. Brodsky et al, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
- 9) R.E. Richards and W.R. Burton, Trans. Faraday Soc. 45, 874 (1949).
- 10) M.H. Brodsky et al, Appl. Phys. Lett. 30, 561 (1977).
- 11) J. Frenkel, Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- 12) R. Williams, Phys. Rev. 140, A 569 (1965).
- 13) D.M. Brown et al, ibid 115 311 (1968).
- 14) Y. Osaka, M. Hirose, Oyobutsuri 45, 968 (1976).