

## ダイヤモンドの 結合エネルギーの XPS 評価に おける Au 4f を用いた補正

物質・材料研究機構

劉 江偉, 寺地 徳之, 達 博,  
小出 康夫

### アブストラクト

X線光電子分光法<sup>†1</sup>を用いた表面バンドベンディング評価では材料表面の炭素汚染に由来する C 1s ピーク (284.8 eV) を使って補正されるが, ダイヤモンド表面の場合ダイヤモンドからも C 1s ピークが現れるためダイヤモンドの結合エネルギーを補正することはできない。その結果, 正確な結合エネルギーの測定が難しく, 酸化物/ダイヤモンドヘテロ接合における界面バンドベンディングを決定するのも困難であった。本研究では, ホウ素ドープダイヤモンドに金のネットマスクを取り付けてチャージアップ<sup>†2</sup>効果を抑え, 標準的な Au 4f ピーク (83.96 eV) を用いることにより, 結合エネルギーを補正した。このアプローチにより, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドヘテロ接合の界面バンドベンディングを可視化することに成功した。

### 1. はじめに

ダイヤモンドは, 広いバンドギャップ, 高い熱伝導, 高い絶縁破壊電界, 優れた化学的安定性をもっているため, パワーデバイスや過酷な環境下で動作するデバイスとしての応用が期待されている。ダイヤモンドを使用した電子デバイスとしては MOS キャパシタや MOSFET などが実証されており, これらは高出力, 高周波数, 高温での動作において優れた性能を発揮している<sup>1)~3)</sup>。

ダイヤモンド MOS キャパシタや MOSFET の性能を向上させるには, 酸化物とダイヤモンドの界面におけるバンド構造を把握することが重要である。バンド構造からダイヤモンド MOS キャパシタの漏れ電流や充電特性を改善できる。また, MOSFET のしきい値電圧や安定性を理解することにも役立つ。したがって, 絶縁体/ダイヤモンド界面のバンド構造を明らかにすることは, より効率的で信頼性のあるダイヤモンド MOS デバイスの設計・製造に貢献する。

†1 X線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS): サンプル表面に X 線を照射し, 生じる光電子のエネルギーを測定することで, サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる。

†2 チャージアップ: XPS あるいは SEM (Scanning Electron Microscopy) などで絶縁体試料を測定している際, サンプルが帯電し適切な結果が得られなくなる現象のことである。

絶縁体/半導体界面のバンド構造を調べるさまざまな方法があるが, X線光電子分光法 (XPS) は試料の表面化学情報を提供し, バンドベンディングを非破壊で測定できる点で特に優れている。例えば, 水素終端ダイヤモンドやホウ素ドープダイヤモンドにおける異なる酸化物絶縁体のバンドオフセットは, XPS 測定結果から報告されている<sup>4) 5)</sup>。しかし, 一般的に使用されている表面炭素汚染に由来する C 1s ピーク (284.8 eV) を用いて結合エネルギーを補正する方法は, 炭素を含むダイヤモンドの場合には適用できず, 酸化物/ダイヤモンド接合のバンドベンディングの可視化を困難にしてきた。

本研究では, チャージアップ効果を抑えるためにダイヤモンド上に金 (Au) のネット状マスクを作製し, 標準の Au 4f ピーク (83.96 eV) を用いて結合エネルギーを補正することにより, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドヘテロ接合の界面バンド構造を明らかにした。

### 2. サンプルの準備と XPS 測定

精密研磨された 1b 型 (100) 高圧合成結晶をダイヤモンド基板として用いた。まず硫酸と硝酸からなる熱混酸で 300℃にて 3 時間処理した。その後, マイクロ波プラズマ化学気相成長法によってホウ素ドープダイヤモンドのエピタキシャル層を成長させた<sup>6)</sup>。二次イオン質量分析法から, エピタキシャル層の厚さとホウ素濃度はそれぞれ 825 nm と  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であることを確認した。

次に, ダイヤモンドエピタキシャルサンプルに対して再度上記の熱混酸処理を施すことで, 黒鉛相を除去しダイヤモンド表面を水素終端から酸素終端に変換した。この処理後に, ダイヤモンドサンプルをアセトン, エタノール, 純水の順に洗浄した。続いて, 初回の高分解能 XPS 測定を行い, Au マスクなしのダイヤモンド表面の価電子帯とコアレベルのスペクトルを取得した。

次に, ダイヤモンド表面にスピコートでフォトレジスト (LOR5A と AZ5214E) を順次塗布し, レーザリソグラフィにより 2.38% の TMAH 溶液を用いて露光および現像した。その後, 電子ビーム蒸着によりダイヤモンド上に 100 nm のネット状の Au マスクを形成した。Au マスクを形成したダイヤモンドのコアレベルスペクトルを得るため, 再度 XPS 測定を行った。

最後に, 200℃で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 絶縁体を原子層堆積法により Au マスクを付けたダイヤモンド上に堆積した。室温で TMAH 溶液にサンプルを 12 分間浸漬することで Au マスク上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を除去した後, 3 回目の XPS 測定を行い, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドのコアレベルスペクトルを取得した。

### 3. 走査型電子顕微鏡像

図 1 (a) に Au マスクを形成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドの

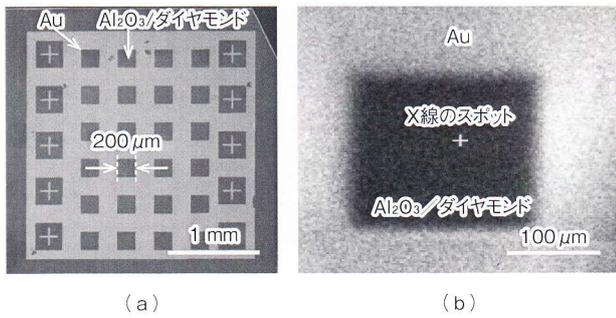


図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドサンプルの (a) 走査型電子顕微鏡像、  
(b) XPS 測定中の走査 X 線像

走査型電子顕微鏡像を、また図 1 (b) に XPS 測定中に取得した走査 X 線像をそれぞれ示す。ネット状の Au マスクには 10 か所の位置補正用クロスパターン (+) があり、正方形グリッドの辺長は 200 μm である。このサンプルでは、Au、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびダイヤモンドのスペクトルを同時に取得することができる。

#### 4. スペクトルの結合エネルギーの補正と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドヘテロ接合の界面バンド構造

図 2 (a) に、結合エネルギーが補正されていない状態の Au マスクなしおよび Au マスクありのダイヤモンドの C 1s スペクトルを示す。それぞれの結合エネルギーの測定値は 283.23 eV、および 284.50 eV であった。結合エネルギーの差 ( $\Delta E$ ) が 1.27 eV であることから、低ドーピングレベルのホウ素がドーパされたダイヤモンドエピタキシャル層において、チャージアップ<sup>7)</sup>が生じている可能性がある。

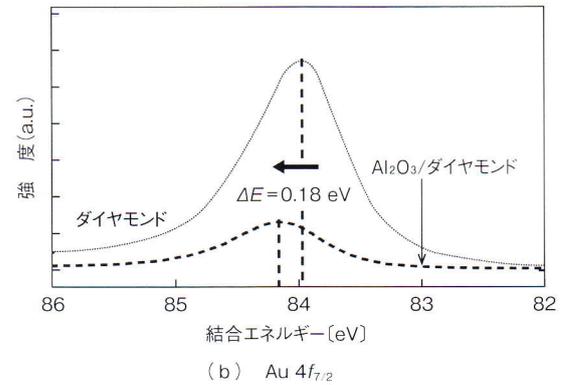
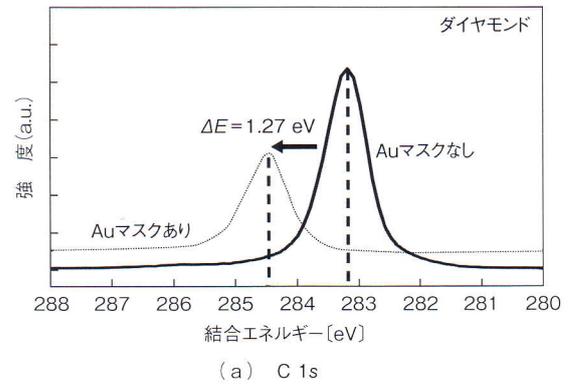


図2 補正されないスペクトル (a) ダイヤモンドの C 1s スペクトルおよび (b) ダイヤモンドと Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 nm)/ダイヤモンド界面形成部からの Au 4f<sub>7/2</sub> スペクトル

図 2 (b) に、Au マスクを形成したサンプルにおけるダイヤモンド表面領域および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンド接合領域で取得した Au 4f<sub>7/2</sub> スペクトルを示す。ダイヤモンド表面領域

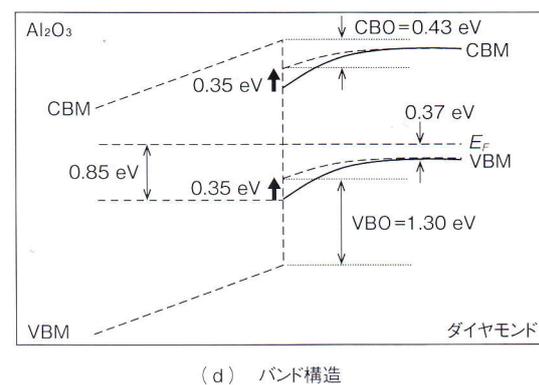
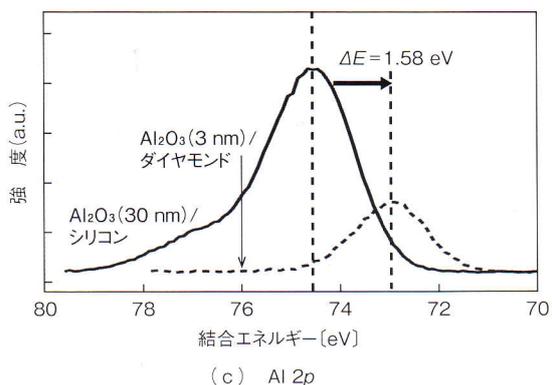
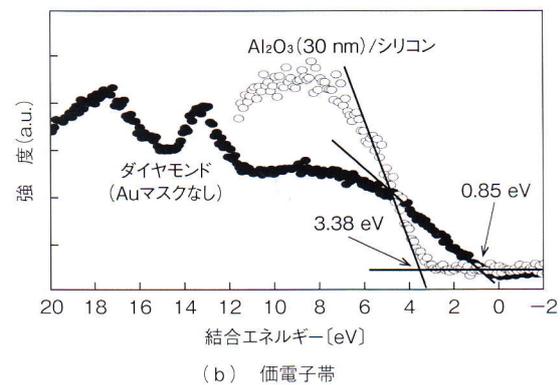
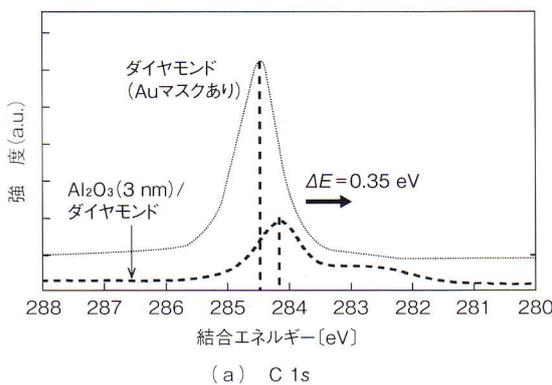


図3 補正されたスペクトル (a) C 1s, (b) 価電子帯, (c) Al 2p, および (d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドヘテロ接合のバンド構造図

からは Au 4f<sub>7/2</sub> スペクトルの結合エネルギーは 83.97 eV と測定され、理想値の 83.96 eV にほぼ一致した。これは、XPS 測定中でのダイヤモンドのチャージアップがほとんどないことを示唆している。一方で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンド接合領域からは結合エネルギーが 84.15 eV に高シフトした。これは Au マスクがあっても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドでのチャージアップが排除されていないことを意味している。

図 3 (a) に、ダイヤモンド表面と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 nm)/ダイヤモンド接合領域で取得された C 1s スペクトルを示す。ダイヤモンド表面の C 1s スペクトルの主要ピークは 284.50 eV に観測された。ダイヤモンド表面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を堆積すると、ピークエネルギーは 284.15 eV に下がることから、エネルギーシフト  $\Delta E$  は 0.35 eV である。

図 3 (b) に、ダイヤモンド表面と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 nm)/シリコン接合部で取得された価電子帯スペクトルを示す。ダイヤモンドの価電子帯の最大値 (VBM) を決定する際、Au マスクの影響を考慮し、VBM の決定には Au マスクなしのダイヤモンドを使用した。ダイヤモンドの VBM は 0.85 eV、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の VBM は 3.38 eV と判定された。図 3 (c) に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 nm)/ダイヤモンド接合部と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 nm)/シリコン接合部で得られた Al 2p スペクトルを示す。アルミニウム-酸素結合の主要ピークはそれぞれ 72.99 eV と 74.57 eV に観測された。

図 3 (d) に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドヘテロ接合界面のバンド構造を示す。この図から、タイプ I ストラドリングのバンド構成をもつことがわかる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドの価電子帯オフセット (VBO) は 1.30 eV と計算される。ダイヤモンド (5.47 eV) と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.2 eV)<sup>4)</sup> のバンドギャップエネルギー位置から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドの伝導バンドオフセット (CBO) は 0.43 eV と推定される。ホウ素のドーピング濃度が  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  であるため、ホウ素ドーパダイヤモンドのバルクでのフェルミ準位ポテンシャルは約 0.37 eV<sup>8)</sup> とした。ホウ素ドーパダイヤモンド表面は酸素欠陥や固有欠陥が存在することで正の電荷をもち、表面に向かってバンドが下方に曲がり、VBM が 0.85 eV になる (ダイヤモンド側の実線)。原子層堆積技術を用いてオゾン前駆体を使用して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を形成すると、ダイヤモンドは引き続き Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンド界面に向かって下方にバンドが曲がる (ダイヤモンド側の点線)。しかし、バンドエネルギーは低下しており、これは酸素欠陥に関するオゾン前駆体の修正に起因する可能性がある<sup>9)</sup>。

## 5. 結 論

本研究では、ダイヤモンドの結合エネルギーの XPS 評価において、ダイヤモンドサンプル表面に Au マスクを形成し、Au 4f を用いた補正方法が有効であることを説明した。この手法を用いることで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ダイヤモンドのバンド曲線とバンド構造が明らかにした。Au マスクはまたダイヤモンドにおけるチャージアップ効果を抑制することにも有効であった。この方法は、XPS 法により他の炭素関連材料の正確な結合エネルギーを評価するうえでも有効である。

## 謝 辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金 (JP23K03966, 20H05661 および JP20H003133), Q-LEAP (JPMXS0118068379), JST ムーンショット型研究開発事業 (JPMJMS2062), 総務省グローバル量子暗号通信網構築のための研究開発 (JP MI00316), 内閣府 SIP プログラム「先進的量子技術基盤の社会課題への応用促進」および文部科学省ナノテクノロジープラットフォームプログラム ARIM (JPMXP1223NM5006) の支援を受けている。

## 参 考 文 献

- 1) N. Saha, S. Kim, T. Oishi and M. Kasu: IEEE Electron Dev. Lett., **43**, pp. 1303-1306 (2022)
- 2) X. Yu, J. Zhou, C. Qi, Z. Cao, Y. Kong and T. Chen: IEEE Electron Dev. Lett., **39**, pp. 1373-1376 (2019)
- 3) J. Liu, T. Teraji, B. Da, H. Oosato and Y. Koide: IEEE Tran. Electron Dev., **67**, pp. 1680-1685 (2020)
- 4) A. Maréchal, M. Aoukar, C. Vallee, C. Riviere, D. Eon, J. Pernot and E. Gheeraert: Appl. Phys. Lett., **107**, 141601 (2015)
- 5) J. Liu, M. Liao, M. Imura and Y. Koide: Appl. Phys. Lett., **101**, 252108 (2012)
- 6) P. Neumann, J. Wrachtrup and S. Koizumi: Physica Status Solidi A, **212**, pp. 2365-2384 (2015)
- 7) J. A. C. Santana: Quantitative Core Level Photoelectron Spectroscopy, Online ISBN: 978-1-6270-5306-8, Morgan & Claypool Publishers (2015)
- 8) A. T Collins: J. Phys.: Condens. Matter, **14**, pp. 3743-3750 (2002)
- 9) J. Liu, T. Teraji, B. Da and Y. Koide: Appl. Phys. Lett., **124**, 072103 (2024)

## 執筆者連絡先

劉 江偉 (Jiangwei Liu)  
物質・材料研究機構次世代半導体グループ  
LIU.Jiangwei@nims.go.jp  
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1