

## 1B06

### オージェ - 光電子コインシデンス分光法による酸化シリコン超薄膜 ( $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ ) の表面・界面の局所価電子状態を反映したオージェ電子スペクトルの測定

(総研大物質構造<sup>1</sup>、横国大院工<sup>2</sup>、KEK 物構研<sup>3</sup>、JST さきがけ<sup>4</sup>)

垣内拓大<sup>1</sup>、藤田斉彦<sup>2</sup>、間瀬一彦<sup>1,3,4</sup>

【序】 薄膜の表面界面は、電子構造・化学組成がバルクとは異なることから新しい物性や量子効果の発見が期待される魅力的な研究対象である。特に  $\text{Si}(001)$  単結晶上に作製した酸化シリコン ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) 超薄膜の表面界面の原子構造・電子状態は、基礎科学分野だけでなく半導体産業で重要であるため精力的に研究されている。表面界面の局所価電子構造に関する情報を得るための新しい手法として、特定サイトの内殻イオン化に由来するオージェ電子スペクトルを選択的に測定するオージェ - 光電子コインシデンス分光法が注目されている[1, 2]。そこで、我々は、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の表面の  $\text{Si}^{4+}$  サイト、界面の  $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{1+}$  サイト、およびバルクの  $\text{Si}^0$  サイトを識別して、局所価電子構造を反映したオージェ - 光電子コインシデンススペクトル (APECS) の測定を行った。また、膜厚の異なる  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の表面  $\text{Si}^{4+}$  サイトのみを識別した APECS を測定することで、膜厚に依存した最表面の価電子構造の変化も考察した。

【実験】 実験は、放射光施設 Photon Factory の BL-8A に設置した超高真空槽 (到達圧力は  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa) にて行った。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜 ( $\leq 0.5\text{nm}$ ) は、超高真空槽内にて通電加熱によって 750 °C に過熱した清浄  $\text{Si}(100)$  に酸素ガスを 300L (1L =  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa-sec)、50L、25L 暴露することで作製した [3]。また、膜厚が厳密に 1.2nm の  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  も用意した。軟 X 線放射光 (p 偏光、 $h\nu = 130\text{eV}$ 、入射角は表面法線方向から  $84^\circ$ ) を試料表面に入射し、自作の APECS 分光器にて測定した。APECS 分光器は同軸同焦点で配置された同軸対称鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA) (エネルギー分解能 ( $E/\text{E}$ )  $\sim 80$ ) と円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA) ( $E/\text{E}$   $\sim 20$ ) などから構成されている [2]。

【結果】 ASMA (黒実線) CMA (赤点線) で観測した  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜 (300L) の光電子スペクトルを図 1 に示す。特徴的なピークの帰属は図中に示す。Si 2p 光電子ピークの拡大図を図 2 に示す。Si 2p 光電子ピークは、図中に示すように Voigt 関数によるカーブフィッティングにより  $\text{Si}^0$ 、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  サイトに対応する 5 つの成分に分離できる [3]。一方、図 1 の運動エネルギー ( $\text{KE}$ ) = 35~95eV 付近に現れている Si LVV オージェ電子スペクトル (AES) は、5 つの  $\text{Si}^{n+}$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) サイトに由来する AES が重畳している。この AES から個々の  $\text{Si}^{n+}$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) サイトに局在する価電子の情報を引き出すことは不可能である。そこで、図 2 の点線の  $\text{KE}$  を持つ  $\text{Si}^{n+}$  ( $n=0, 1, 2, 3, 4$ ) 2p 光電子をトリガーにして、5 つの APECS を測定した (図 3

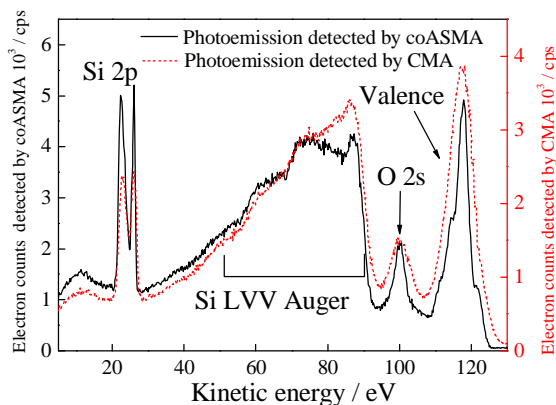


図 1 .  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜 (300L) の光電子スペクトルの全体図。 ( $h\nu = 130\text{eV}$ )

(a) ~ (e) ) 同図には、各 APECS 測定と同時に測定した通常の AES (Singles AES、黒の実線) も示した。APECS はトリガー光電子の放出に由来するオージェ電子のスペクトルを反映するため[1]、singles AES とは大きく形状が異なる。また、 $\text{Si}^0$ 、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$  と価数が大きくなるに従い、APECS のピーク位置が低 KE 側にシフトした。この結果は、価電子帯の束縛エネルギーが Si の価数が大きくなるにしたがって大きくなることを示している。ここで、図 3(a)、(e) は、トリガー電子に  $\text{Si}^0$ 、 $\text{Si}^{4+}$  サイトからのみ放出された電子を選択しているため、ほぼ純粋な  $\text{Si-LVV-Si}^0\text{-2p}$ 、 $\text{Si-LVV-Si}^{4+}\text{-2p}$  APECS である。

図 3 (f) に、膜厚 1.2nm (黒線) および 300L (赤線) 50L (緑線) 25L (青線) で熱酸化した  $\text{SiO}_2$  酸化膜の  $\text{Si-LVV-Si}^{4+}\text{-2p}$  APECS の比較を示す。膜厚が薄くなるにしたがい  $\text{Si-LVV-Si}^{4+}\text{-2p}$  APECS が高 KE 側に裾をひくことがわかった。この結果は、熱酸化膜では膜厚が薄くなると、 $\text{Si}^{4+}$  サイト近傍に浅い準位の価電子密度が増大することを示している。この浅い価電子状態は、 $\text{Si}^{4+}$  サイトに隣接するサブオキサイドサイト ( $\text{Si}^{n+}$  サイト ( $n=1, 2, 3$ )) の増大に由来すると考えられる。

本研究より、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の表面と界面の価電子構造に関する情報を得ることができた。また、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の  $\text{Si}^{4+}$  サイト (最表面) の局所価電子構造は、膜厚が薄くなるにしたがって浅い準位の価電子密度が増大することが分かった。

< 参考文献 >

- [1] G. A. Sawatzky, "Auger-photoelectron coincidence spectroscopy" chap. 5 p.167, : in C. L. Briant and R. P. Messmer ed., Auger electron spectroscopy, Academic press, inc., [2] T. Kakiuchi et al, JESRP, in press., [3] F. J. Himpsel et al., PRB, 38 (1988) 6084.

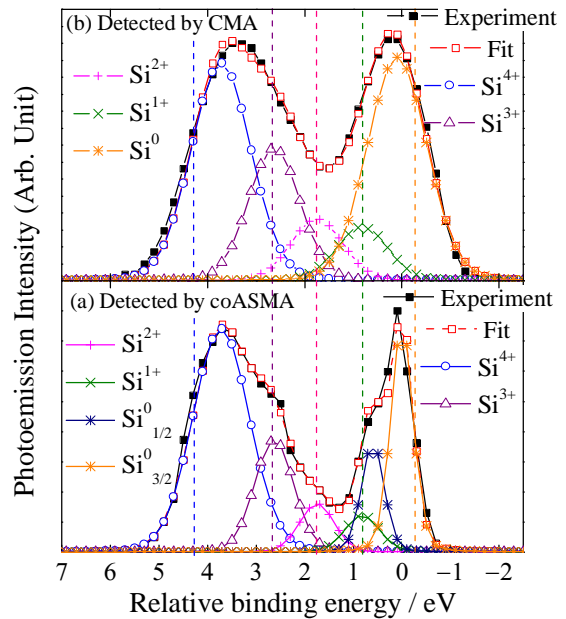


図 2 .(a) ASMA および(b) CMA によって測定された  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の Si 2p 光電子スペクトル。

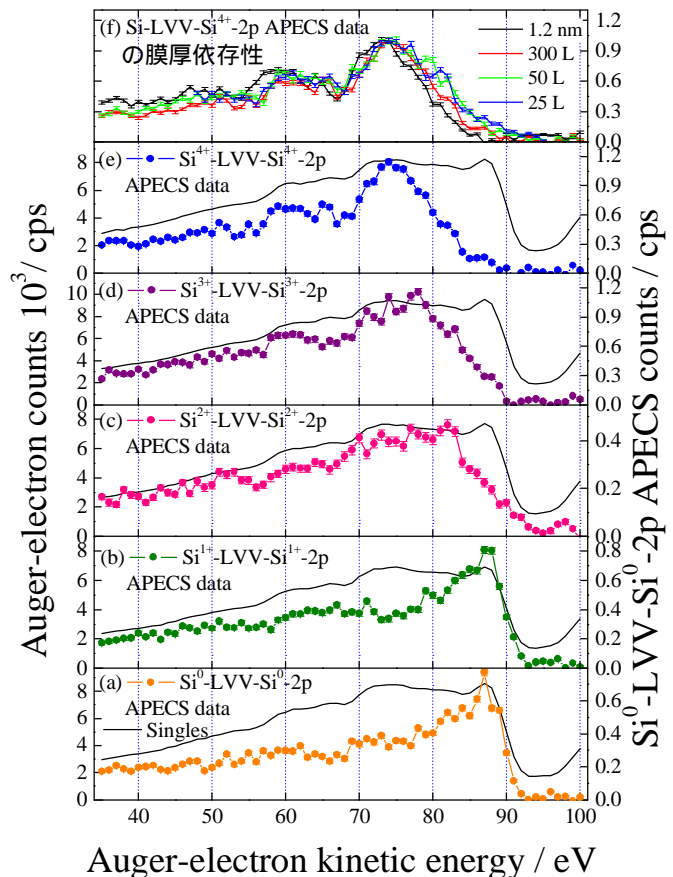


図 3 . 300L の  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  超薄膜の (a) $\text{Si-LVV-Si}^0\text{-2p}$ 、(b)  $\text{Si-LVV-Si}^{1+}\text{-2p}$ 、(c)  $\text{Si-LVV-Si}^{2+}\text{-2p}$ 、(d)  $\text{Si-LVV-Si}^{3+}\text{-2p}$ 、(e) $\text{Si-LVV-Si}^{4+}\text{-2p}$  APECS data。(f)  $\text{Si-LVV-Si}^{4+}\text{-2p}$  APECS の膜厚依存性。