

## オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 表面界面の局所価電子状態の研究

(愛媛大院・理工<sup>1</sup>, 横国大院・工<sup>2</sup>, KEK・物構研<sup>3</sup>)

○田原 雅士<sup>1</sup>, 垣内 拓大<sup>1</sup>, 山崎 貴彦<sup>2</sup>, 橋本 章吾<sup>2</sup>, 田中 正俊<sup>2</sup>, 間瀬 一彦<sup>3</sup>, 長岡 伸一<sup>1</sup>

【序】Si(111)上に作製した8×8超構造を持つSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>超薄膜(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8)の表面界面の局所価電子状態は、Si表面科学の基礎研究としてだけでなく、半導体産業からも注目を集める重要な研究課題である。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si超薄膜の初期窒化過程や表面構造は、Si-2*p*内殻光電子分光法や走査トンネル顕微鏡等を用いて多くの研究が行われてきたが、物性を支配する表面界面の局所価電子状態をSi原子の化学状態(サイト)を選別して議論した研究例は少ない。そこで我々は、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法(Auger photoelectron coincidence spectroscopy: APECS)を用いて、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8の表面界面の特定化学状態にある原子近傍の局所価電子状態を反映したSi-L<sub>23</sub>VVオージェ電子スペクトル(AES)を測定し、局所価電子状態の研究を行ったので報告する。

【実験】APECS測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon FactoryのBL-1Cに超高真空槽(~1.7×10<sup>-8</sup> Pa)を設置し、電子-電子-イオンコインシデンス(electron-electron-ion coincidence、EEICO)分光器(図1)を用いて行った[1]。EEICO分光器は、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器(ASMA)、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器(DP-CMA)等から構成され、これらのエネルギー分解能( $E/\Delta E$ )は共に~55程度であった。今回、EEICO分光装置を用いたコインシデンス検出効率は、最大~2 cpsであった。

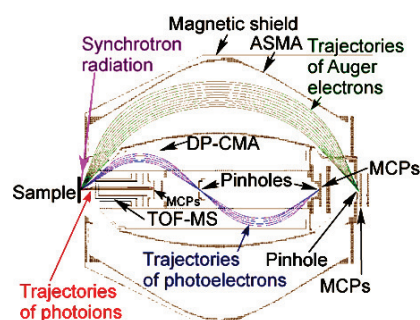


図1. APECS装置の概念図[1]

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8超薄膜試料は、Si(111)-7×7清浄表面を850°Cに加熱し、NH<sub>3</sub>ガスを15, 20, 30, 100 L (L = 1.33×10<sup>-4</sup> Pa·s)曝露して作製し、低速電子回折(LEED)像、Si-2*p*光電子スペクトル(PES)により確認した。長時間測定後の試料の損傷、チャージアップ等は、無視できる程度であった。

励起光は、光エネルギー( $h\nu$ ) = 130 eVで試料表面法線方向86°から入射した。

### 【結果と考察】

#### ① 30-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8のSi-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>4+</sup>-2*p* APECS測定

図2は、DP-CMAを用いて測定した30-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8試料のSi-2*p* PESである。我々は、J. W. Kimらの結果[2]を参照し、Voigt関数を用いてSi-2*p* PESのカーブフィッティングを行った。その結果、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8表面界面近傍には、Siに結合した窒素の数が異なる状態のSi<sup>0</sup>, Si<sup>1+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>サイトが存在することがわかった。図2中に示した波線は、APECS測定におけるSi<sup>n+</sup>-2*p*光電子( $n = 0, 1, 3, 4$ )成分のトリガー位置を示している。

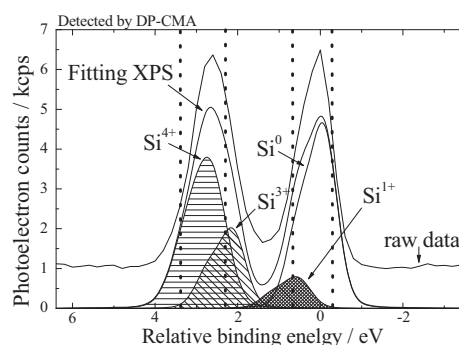


図2. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8超薄膜試料のSi-2*p* PES。

図3は 30-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 の表面界面近傍に存在する、異なる化学状態の Si<sup>n+</sup>から放出された Si<sup>n+</sup>-2p 光電子シグナル (n = 0, 1, 3, 4) をトリガーシグナルとして測定した Si-L<sub>23</sub>VV オージェ電子スペクトル (Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>n+</sup>-2p APECS, (n = 0, 1, 3, 4), filled square and solid line) と、同時に測定した通常のオージェ電子スペクトル (Singles AES, dashed line) である。図3より、Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>n+</sup>-2p APECS と Singles AES は異なるスペクトル構造を示し、各 Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>n+</sup>-2p APECS も異なるスペクトル構造を示していることがわかる。これは、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 表面界面近傍に存在する異なる化学状態の Si<sup>n+</sup>において局所価電子状態が異なることを示している。通常、低い運動エネルギーをもつオージェ電子は、深いエネルギー準位の価電子帯から放出されることが知られている。従って、Si<sup>n+</sup>サイトの価数が増加するに従って、価電子帯はより深いエネルギー準位側にシフトしていることがわかる。

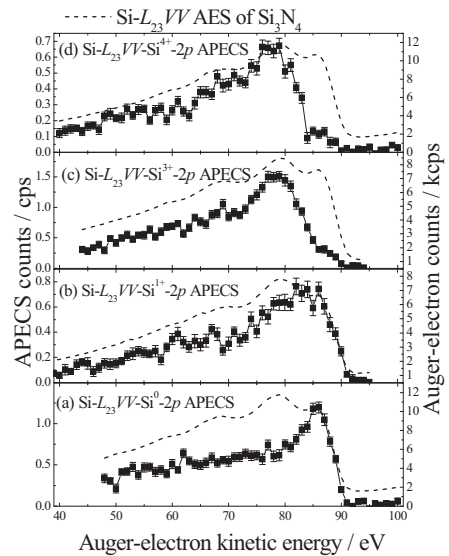


図3. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)超薄膜試料の Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>n</sup>-2p APECS (n = 0, 1, 3, 4) と Singles AES。

② 15-, 20-, 30-, 100-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 の Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>4+</sup>-2p APECS 測定

図4は、DP-CMA を用いて測定した、異なる膜厚の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 超薄膜試料から得られた Si-2p PES である。フィッティングの結果、曝露時間が増加するに従って Si<sup>4+</sup>サイトのピーク面積が大きくなっており、表面 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層が厚くなることがわかる。

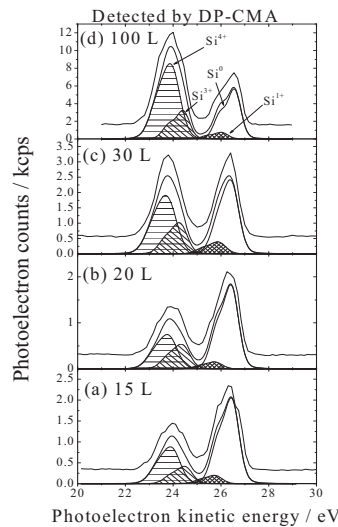


図4. 15, 20, 30 100 L の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 の Si-2p PES。

図5は、20-, 30-, 100-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 の Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>4+</sup>-2p APECS (filled square and solid line) と Singles AES である。各 APECS のスペクトル構造が異なることは、曝露時間によって表面 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 層の局所価電子状態が異なっていることを示している。

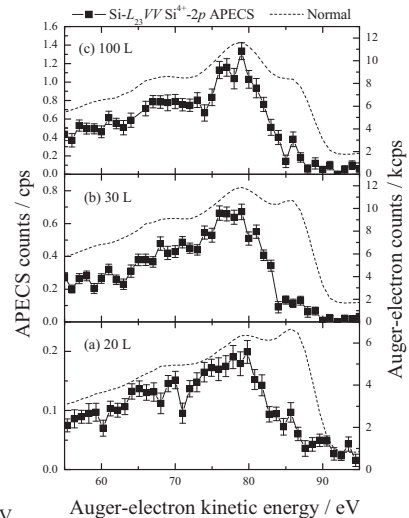


図5. 20-, 30-, 100-L-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 の Si-L<sub>23</sub>VV-Si<sup>4+</sup>-2p APECS と Singles AES。

発表当日には、得られた Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 表面界面の局所価電子帯のエネルギー準位のシフト量、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-8×8 最表面の界面構造の変化に依存した局所価電子状態の詳細を報告する。

【参考文献】

- [1]T. Kakiuchi et al., J. Vac. Soc. Jpn. 51, 749 (2008)
- [2]J. W. Kim et al., Phys. Rev. B 67, 035304 (2003)