

2D11

Si₃N₄/Si(111)超薄膜の表面・界面・基板を選別した局所価電子状態の研究

(愛媛大院・理工¹, KEK・物構研²)

○田原 雅士¹, 山口 勝広¹, 垣内 拓大¹, 間瀬 一彦², 長岡 伸一¹

【序】 Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜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。Si₃N₄/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、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*₂₃*VV* オージェ電子スペクトル（AES）を測定できるオージェ電子-光電子コインシデンス分光法（Auger photo-electron coincidence spectroscopy : APECS）を用いて、Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜の表面界面を選別した局所価電子状態の研究を行った。

【実験】 APECS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-1C, 12A に超高真空槽（ $\sim 1.7 \times 10^{-8}$ 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、エネルギー分解能（ $E/\Delta E$ ）は共に ~ 55 程度であり、コインシデンス検出効率は、最大 ~ 2 cps であった。

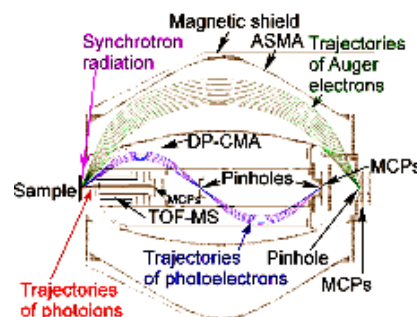


図 1. APECS 装置の断面図[1]

Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜は、850℃に加熱した Si(111)-7×7 清浄表面を NH₃ ガスに曝露して作製し、Si₃N₄/Si(111)-quadruplet 超薄膜は 1050℃に加熱した Si(111)-1×1 清浄表面を NH₃ ガスに曝露して作製した。再構成表面が生成していることは低速電子回折（LEED）像と 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崩壊、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（ $h\nu$ ）を 130 eV に設定し、試料表面法線方向 84°から入射した。

【結果と考察】

①膜厚 1.8Å-Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜試料のサイト選別 Si-*L*₂₃*VV*-Si-2*p* APECS 測定

図 2 は、DP-CMA を用いて測定した膜厚 1.8Å-Si₃N₄/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、Si₃N₄/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 Si⁰, Si¹⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ 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 測定のトリガーに用いた Si^{*n*+}-2*p* 光電子（ $n = 0, 1, 3, 4$ ）成分の相対的運動エネルギー（ ΔKE ）位置を示している。

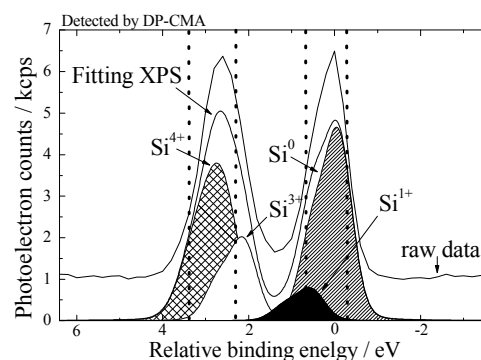


図 2. Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜試料の Si-2*p* PES。

図3は 1.8\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の表面界面近傍に存在する、異なる化学状態の Si^{n+} から放出された $\text{Si}^{n+}\text{-}2p$ 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 $\text{Si-L}_{23}VV$ オージェ電子スペクトル ($\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS、($n = 0, 1, 3, 4$), filled square and solid line) と、通常のオージェ電子スペクトル (Singles $\text{Si-L}_{23}VV$ AES, solid line) である。図3より、 $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS と Singles $\text{Si-L}_{23}VV$ AES、各 $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{n+}\text{-}2p$ 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、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 表面界面近傍に存在する異なる化学状態の Si^{n+} を選別した $\text{Si}^{n+}\text{-L}_{23}VV$ AES の測定に成功したことを示している。通常、低い運動エネルギー (KE) 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ため、価電子帯は、 Si^{n+} サイトの価数が増加するに従ってより深いエネルギー準位側にシフトしていることを示している。

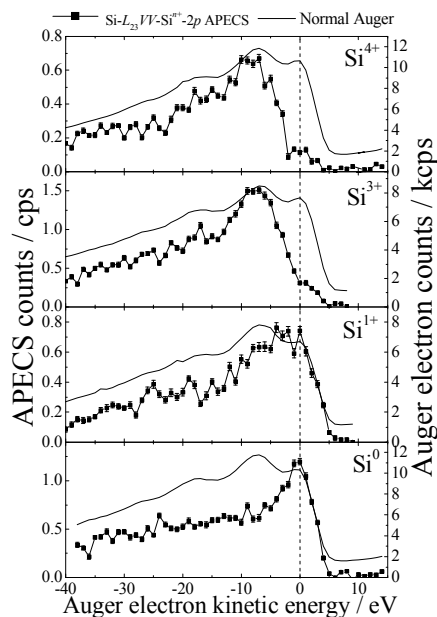


図3. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)$ 超薄膜試料の $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^n\text{-}2p$ APECS ($n = 0, 1, 3, 4$) と Singles AES。

②異なる膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 超薄膜試料の表面 Si^{4+} サイト $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS 測定

異なる膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 超薄膜試料の $\text{Si-}2p$ PES 測定し、フィッティングを行った結果、曝露時間が増加するに従って Si^{4+} サイトのピーク面積が大きくなり、表面 Si_3N_4 層が厚くなることがわかった。

図4は、 0.7\AA (~ 0.7 層)、 3.6\AA (~ 3.5 層) の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の各膜厚での $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS (口と●) である。 Si_3N_4 膜厚 0.7\AA の APECS は 3.6\AA のものに比べて高 KE 側の強度が強い。これは、 Si_3N_4 膜厚が薄くなるのに従い、表面 Si_3N_4 (Si^{4+} サイト) の価電子帯上端がフェルミ準位側にシフトしていることを示している。

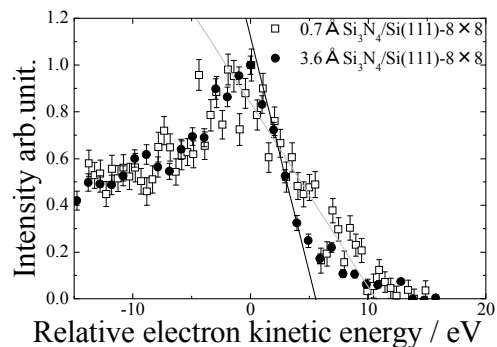


図4. $0.7, 3.6\text{\AA}\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS。

③ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8, \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の表面サイト選別 $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS 測定

図5は、膜厚 3.1\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$, 膜厚 3.6\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS (口と●) である。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の APECS の高 KE 側の強度が強いことは、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ 表面の価電子帯上端が $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 表面の価電子帯上端よりもフェルミ準位側にシフトしていることを示しており、界面構造の違いの影響が寄与していると考えられる。

【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)

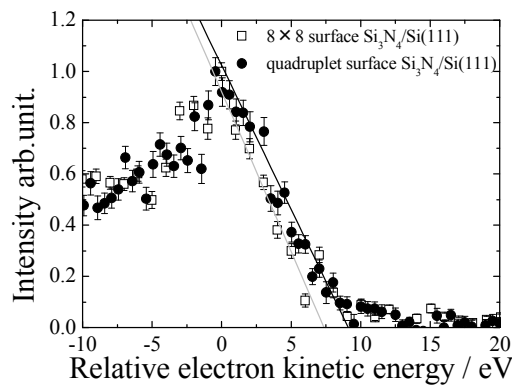


図5. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8, \text{-quadruplet}$ の $\text{Si-L}_{23}VV\text{-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS。