

MOS デバイスの酸化物/半導体界面における電子状態 の軟X線発光分光法による直接観測

Direct observation of the electronic structure at oxide/semiconductor interface by soft X-ray emission spectroscopy

山下良之^a、山本 達^a、向井孝三^a、吉信 淳^a、
原田慈久^b、徳島 高^b、高田恭孝^b 辛 埴^{a,b}
Y. Yamashita^a, S. Yamamoto^a, K. Mukai^a, J. Yoshinobu^a,
Y. Harada^b, T. Tokushima^b, Y. Takata^b, and S. Shin^{a,b}

^a 東大物性研, ^b 理研/SPring-8

ISSP, Univ. of Tokyo and RIKEN/SPring-8

SiO₂/Si(100)界面物性はデバイスの電気的特性に重要な影響をおよぼす。しかしながら、界面の電子状態についての報告はほとんどない。本研究では界面に選択的に吸収する軟X線を入射し、その界面から発光する軟X線を分光することにより界面の価電子帯の電子状態を直接観測した。また、界面の化学環境の異なる電子状態も観測することに成功した。

The electronic states at the SiO₂/Si interface were directly observed by soft X-ray emission spectroscopy. At the interface, the electronic structures were noticeably different from those of SiO₂. Furthermore, the interfacial electronic states are the strong dependence of intermediated oxidation states at the interface, which should imply extremely technological importance for estimating the interfacial properties such as dielectric and conductance behavior.

Introduction

物質の界面はその物性を決める重要な因子の一つである。例えば、VLSIの基本素子であるシリコン酸化物/シリコン構造では界面の物性（バンドギャップ内の欠陥準位、界面の化学組成、界面構造等）がデバイスの電気的特性に重要な影響を及ぼす[1]。このように界面はその物性を決める重要な因子の一つにもかかわらず、界面の電子状態に関する報告

はほとんどない。その理由のひとつとして、光電子分光法などの一般的手法では界面一層という非常に強度が弱い電子状態を抽出するのが困難であるのみならず、バルクの電子状態が界面の電子状態と重るため、界面の電子状態の観測が実質不可能であるためである。

そこで、本研究では<シリコン酸化物/Si(100)>構造をサンプルとして用い、その界面に選択的に吸収する軟X線を入射し、その

界面から発光する軟 X 線を分光(軟 X 線発光分光法)することにより界面の価電子帯領域の電子状態を直接観測することを試みた。

実験

測定に用いた試料は、Si(100)水素終端基板上に 300℃で形成した酸化膜である。酸化膜の膜厚は約 1.2 nm である。実験は軟 X 線アンジュレータライン BL27SU で行った。このビームラインは 10 μ m 以下の集光ビームが利用でき、SXES 測定に最適かつ不可欠である。

結果及び考察

図 1 (a)は 1.2nm の膜厚をもつ SiO₂/Si(100) の O K-edge Auger 電子収量吸収スペクトルである。537.5 eV で観測されているピークはシリコン酸化膜の O1s から O2p 非占有状態への励起に由来するものである[2]。また、531 eV と低いエネルギーから吸収ピークが観測されている。シリコン酸化膜の非占有状態状態密度は 8nm のシリコン酸化膜を測定することにより求めた (図 1(b))。(~510 eV の Auger 電子の平均自由行程は~1.5nm であるため、8nm のシリコン酸化膜は酸化膜の吸収スペクトルを示す。)これらのスペクトルを比較すると 1.2nm-酸化膜 Si(100)は 535eV 以下に酸化膜に由来しない吸収端をもち、この吸収端は界面によるものと帰属した。よって 531eV~535eV(界面の吸収端)のエネルギーを試料に入射することで、界面の価電子帯状態密度を軟 X 線発光分光法により直接的かつ選択的に調べることができる。

図 2 に 1.2nm-酸化膜 Si(100)の軟 X 線発光スペクトルを示す。これらのスペクトルは光吸収によって生じた O 1s ホールを O 2p 電子

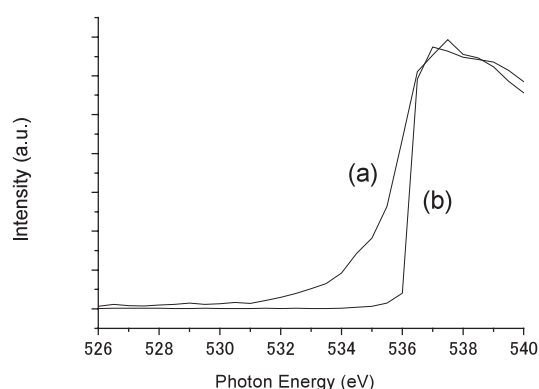


図 1 :O-KVV Auger Yield 吸収スペクトル
(a) 1.2nm-SiO₂/Si(111), (b) 8nm-SiO₂/Si(111)

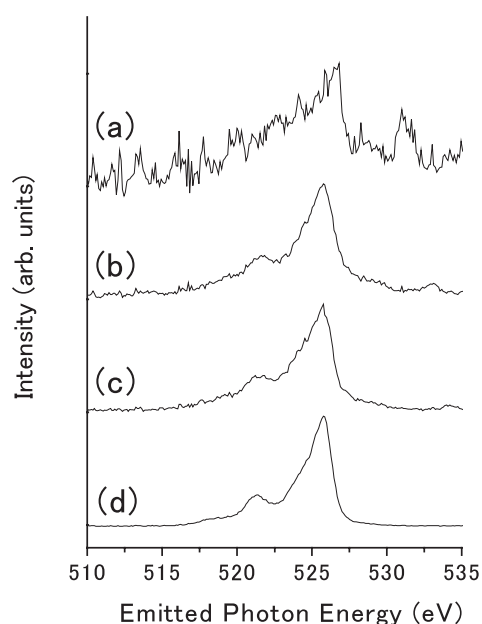


図 2: 1.2nm-酸化膜 Si(100)の O 2p→O1s 軟 X 線発光スペクトル:(a)531eV 励起, (b) 532.5 eV 励起, (c) 534 eV 励起, (d) 537.5 eV 励起

が埋める過程で生じる発光によるものであり、酸素原子の 2p 軌道に起因する価電子帯部分状態密度を反映している。シリコン酸化膜の吸収ピークである 537.5 eV で励起すると(図 2(d))、観測された発光スペクトルはシリコン酸化膜発光スペクトルとほとんど同じ形状であった。このスペクトルをみると 524 eV から 527 eV に観測されるピークは酸素の非結合性軌道に、一方、517 eV から 522 eV で観測されているピークは酸素の結合性軌道である

と帰属される [3,4]。次に 532.5 eV で界面の酸素原子を励起したスペクトル(図 2(b))をみると非結合性軌道が高結合エネルギー側にまたピークもブロードになった。また、528 eV 付近にブロードな準位が観測された。さらに入射光を界面吸収由来のエッジエネルギー 531 eV にあわせると(図 2(a))、非結合性及び結合性軌道もブロードになったが、526.8 eV にシャープなピークが観測された。以上より、化学環境の異なる界面の電子状態を検出し、その電子状態が異なることがわかった。さらに界面では酸化膜中の酸素原子と異なった結合形式をとりバンドオフセットがシリコンの VBM に近づくことがわかった。詳細な帰属及び界面構造の定量的解析を行うため DFT 計算を行っている。

まとめ

シリコン酸化物/Si(100)界面における電子状態を軟 X 線発光分光法により直接的に観測することに成功した。界面では酸化膜とは異なった電子状態をとることがわかった。理論計算との比較により界面構造の定量的解析が可能となろう。

- [1] Y. Yamashita et al. Phys. Rev. B **59** (1999) 15872 and reference therein.
- [2] A.V. Soldatov et al., Solid State Commun. **115** (2000) 687.
- [3] S.T. Pantelides et al., Phys. Rev. B **13** (1976) 2667.
- [4] G. Hollinger et al., Philosophical Magazine B **55** (1987) 735.