

## 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

山下良之<sup>a</sup>、山本 達<sup>a</sup>、向井孝三<sup>a</sup>、吉信 淳<sup>a</sup>、原田慈久<sup>b</sup>、  
徳島 高<sup>b</sup>、高田恭孝<sup>b</sup>、辛 埴<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>東大物性研、<sup>b</sup>理研/SPring-8

### 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な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なるため、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(111)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(111)水素終端フラット基板上に 300°C で形成した酸化膜で、過去の研究より界面が原子レベルでフラットであることが明らかになっている。酸化膜の膜厚は約 1.3nm 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 μm 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 1.3nm の膜厚をもつ SiO<sub>2</sub>/Si(111) の O1s の 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、530 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 ~1nm 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 1.3nm-酸化膜 Si(111) は 535eV 以下に

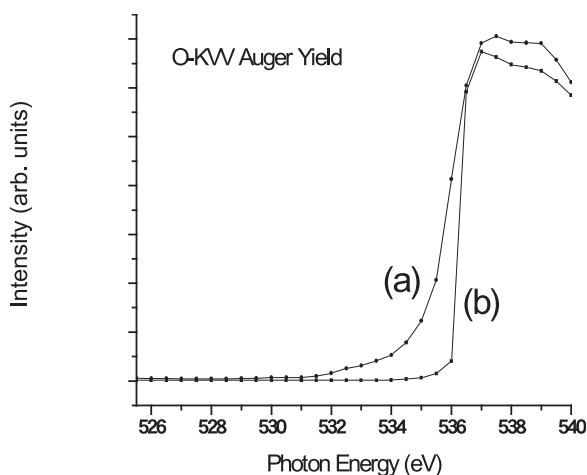


図1:O-KVV Auger Yield 吸収スペクトル  
(a) 1.3nm-SiO<sub>2</sub>/Si(111), (b) 8nm-SiO<sub>2</sub>/Si(111)

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 530eV～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 1.3nm-酸化膜 Si(111)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(c))、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 533 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。結合性軌道もわずかなが

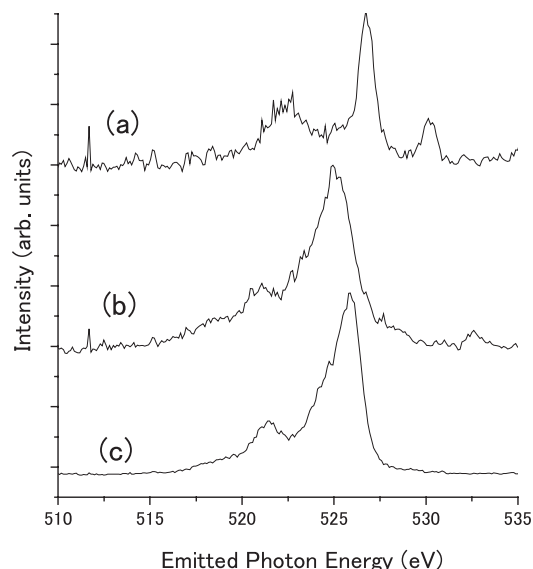


図2:1.3nm-酸化膜 Si(111)の O 2p→O1s 軟 X 線発光スペクトル:(a)530eV 励起, (b) 533 eV 励起, (c) 537.5 eV 励起

ら高結合エネルギー側にシフトした。また、527.5 eV に新たなピークが観測された。以上のことから、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 に近づくことと示唆される。さらに入射光を界面吸収由来のエッジエネルギー530 eV にあわせると(図 2(a))、526.8 eV にシャープなピークが観測された。ピークがシャープであることから界面で結合形式が単一及び局在化した電子状態をもつことが示唆される。詳細な帰属を行うため、現在 DFT を用いた理論計算を行っている。

## まとめ

シリコン酸化物/Si(111)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り、界面特有の構造をとることが示唆される。

## 参考文献

- [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.