

表面 XANES 法による SiO_x および SiN_x の電子構造解析[†]

馬場 祐治・山本 博之・佐々木貞吉

日本原子力研究所先端基礎研究センター 319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(1993年2月23日受付, 1993年3月25日掲載決定)

Analysis of Electronic Structures of Ion-Implanted SiO_x and SiN_x by Surface XANES

Yuji BABA, Hiroyuki YAMAMOTO and Teikichi A. SASAKI

Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11

(Received February 23, 1993; Accepted March 25, 1993)

X-ray absorption near edge structure (XANES) has been applied to the elucidation of electronic structures in conduction-band region of SiO_x and SiN_x produced by ion implantation in Si(100). The XANES spectra of SiO_x at the Si2p edge are similar to those of SiO_2 but the spectral structure of intermediate compound such as SiO is not observed. This fact suggests that the SiO_x layer consists of a mixture of Si and SiO_2 islands, and the conduction band of SiO_x is mainly composed of the orbitals of SiO_2 . On the other hand, the XANES spectra at the Si2p edge of SiN_x gradually change depending on the x -values, and a sharp resonance corresponding to the N-dangling appears at the N1s edge for $x > 1.0$. These observations suggest that SiN_x phase prefer random-bonding structure rather than a mixture of Si and Si_3N_4 islands.

1. 緒 言

半導体や絶縁体の電子物性は価電子帯領域の占有軌道の電子構造だけでなく、伝導帯を構成する非占軌道の電子構造に大きく依存する。固体の非占軌道の電子構造を実験的に調べる方法としては、逆光電子分光法(BIS)や可視・紫外領域の光吸収スペクトル測定などがある。多成分系の固体の場合、これらの手法は測定領域の平均的な電子状態に関する情報を与える。

これに対し、X線吸収スペクトルを高分解能で測定すれば内殻軌道から非占軌道への共鳴吸収による遷移が観測できる。遷移に伴う多体効果が無視できる場合は、この遷移エネルギーから伝導帯のエネルギー準位を、また遷移強度からその軌道成分を知ることができる。内殻

軌道のエネルギーは元素により特有であるため、この方法は多成分系の試料であっても、特定元素の吸収端近傍を測定することにより、その元素周辺の電子状態を知ることができるという特徴がある。放射光をプローブとしてX線吸収端付近(～100 eV)の吸収スペクトルを高分解能で測定する方法は、一般にX線吸収端微細構造法(XANESまたはNEXAFS)と呼ばれ、固体表面では吸着構造の解析などに広く用いられている^{1,2)}。

本報告では、XANES法を固体表面の伝導帯電子構造の解析に適用した。試料としては、非化学量論組成をもつシリコン酸化物(SiO_x)および窒化物(SiN_x)をとりあげ、それぞれの元素周囲の伝導帯電子構造が組成(x)とともにどのように変化するかを調べた。

2. 実 験

試料の作成とXANESの測定は同一の真空容器内

[†] 第12回表面科学講演大会(1992年12月15～17日)にて発表

(真真空度 3×10^{-7} Pa) で行った。SiO_x および SiN_x の試料はイオン注入法で作成した。すなわち、Si(100) 単結晶清浄表面に、PIG 型イオン銃からの O₂⁺ または N₂⁺ イオンを種々のフルエンスで室温照射した。イオンの電流密度は $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($2.5 \times 10^{13} \text{ atoms} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) とした。イオンの加速エネルギーは 10 keV であり、これは 5 keV の O⁺ および N⁺ イオンに相当する。表面の組成比 (x) は、あらかじめ別の装置で XPS 測定を行い、Si 2p および O 1s, N 1s のピーク強度から決定した³⁾。イオンの入射角はチャンネリングを避けるため、垂直方向から 25° 傾けた。この条件における注入イオンの飛程は、O₂⁺ で 15 nm, N₂⁺ で 13 nm である⁴⁾。

XANES の測定は、高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリーの BL-11A で行った。作成した試料表面に、Si 2p, Si 2s, O 1s, N 1s 吸収端近傍の放射光 (80 eV ~ 600 eV) を垂直入射し、45° 方向に放出される全電子の強度をチャンネルトロンにより検出した。放射光のビーム強度は試料前方に置いた銅メッシュによりモニターした。同様の試料について、内殻軌道の電子構造を調べるため、Al K α 線を励起源とする XPS および X線誘起オージェ電子スペクトル (XAES) の測定を行った。このときの測定条件は既報のものと同様である³⁾。

3. 結果と考察

3.1 SiO_x

O₂⁺ イオンを注入した試料について、Si 2p および Si 2s 吸収端近傍の全電子収量を放射光エネルギーの関数として Fig. 1 に示す (以下 XANES スペクトルと呼ぶ)。XPS で求めた表面の O/Si 比 (x) を各スペクトルに示した。X線照射により固体表面から発生する 2 次電子は、光電子、オージェ電子およびこれらの電子が表面層で非弾性散乱することにより発生する低エネルギー電子からなる。これらの電子はすべて内殻軌道電子の励起または電離に起因するものであるから、Fig. 1 の縦軸は表面層における放射光の質量吸収係数にほぼ比例する。

イオン注入前 ($x=0$) のスペクトルは、Si(100) 清浄表面の XANES スペクトルであるが、その構造は既報のシリコン清浄表面の XANES⁵⁻¹³⁾ によく一致する。ピーク A, D は Si 2p 軌道からの遷移であり、双極子選択則より、それぞれ $\text{Si} 2p \rightarrow a_1(3s)$, $\text{Si} 2p \rightarrow t_2 + e(ed)$ 遷移の共鳴吸収と考えられる。また、ピーク E は $\text{Si} 2s \rightarrow \text{Si} 3p$ の共鳴吸収によるピークである。

O₂⁺ イオンを注入することにより、これらのピークは 3~4 eV 高エネルギー側にシフトする (A', D', E') とともに、ピーク強度が増大する。特にピーク A は、 x の

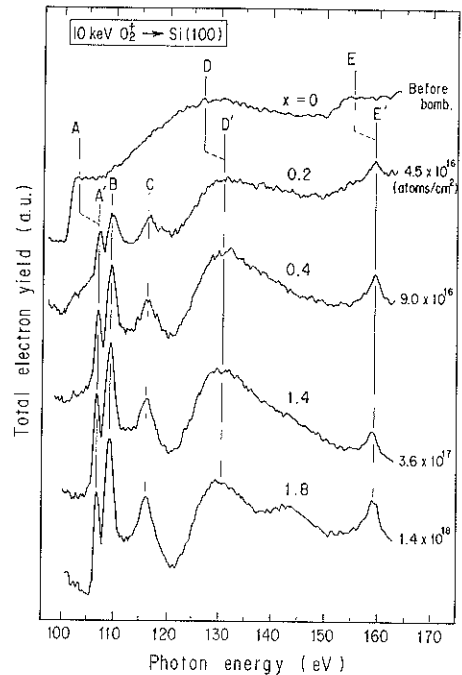


Fig. 1 XANES spectra of SiO_x at the Si 2p and Si 2s edges. The surface O/Si ratio determined by XPS is indicated as x in each spectrum.

値の増加とともに半値幅が小さくなり鋭い吸収を示ようになる。これは表面層が半導体から絶縁体に変化し、Si 3s 軌道が局在化し、内殻励起子 (エキシトン) が生成するためと考えられる⁹⁾。

同様の試料の Si 2p-XPS スペクトルを Fig. 2(a) に示した。O₂⁺ イオン注入に伴い、Si 2p ピークは Si によるピーク A と SiO₂ によるピーク B の 2 本に分裂する。Fig. 2(b) に XPS スペクトル中に現れる Si_{KLL} オージェスペクトル (X線誘起オージェスペクトル, XAES) を示す。Si_{KLL} ピークの Si-SiO₂ 間のケミカルシフトが光電子ピークの場合より大きいので、Si と SiO₂ の 2 種の存在が、より明瞭に認められる。Fig. 2(a) によれば、Si-SiO₂ 間の Si 2p ピークのケミカルシフトは 3.3 eV であり、XANES スペクトル (Fig. 1) の共鳴吸収ピークにおける Si-SiO_x 間のエネルギーシフトにほぼ一致する。したがって、A → A', D → D' のシフトは Si 2p 軌道のエネルギーシフト、すなわち始状態のエネルギーシフトによるものと考えられる。同様に E → E' は Si 2s 軌道のエネルギーシフトに起因する。

一方、O₂⁺ イオン注入後の XANES スペクトルには、Si にはみられないピーク B が出現する。このピークは、 $\text{Si} 2p \rightarrow \sigma^*(t_2)$ に対応する^{9,12)}。σ*(t₂) は Si 3p 軌道

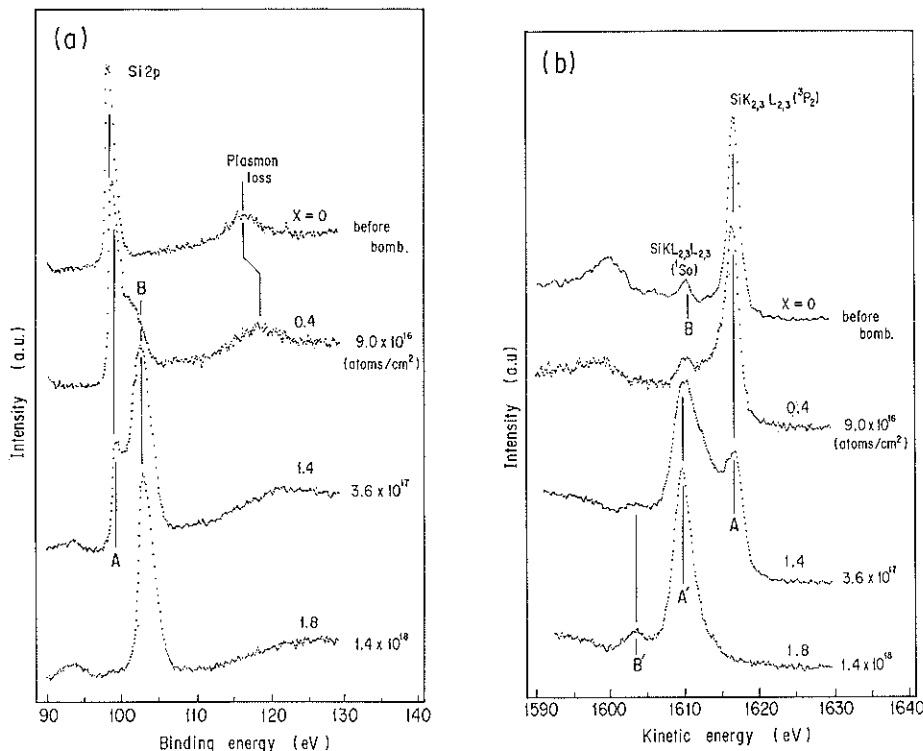


Fig. 2 Si2p -XPS (a) and SiKLL -XAES (b) of SiO_x . The x value is indicated in each spectrum.

の成分を多く含んでおり、本来この遷移は双極子禁制であるが、 Si-O_4 結合の形成により軌道の対称性が弱められたために強度が大きくなったものと考えられる¹²⁾。

これら XANES スペクトルの構造は $x=0.2$ においてすでに既報の SiO_2 のスペクトル構造^{5,8-13)}に類似しており、中間組成をもつ SiO などの XANES 構造⁹⁾はまったく認められない。この結果は SiO_x の伝導帯が主として SiO_2 軌道成分から構成されていることを示している。また、 Si2p 吸収端の XANES は Si 原子近傍の電子状態を反映することから、 SiO_x 中のシリコン原子は SiO_2 の構造と同様に、4 個の酸素原子が配位した SiO_4 構造をとると考えられる。

非化学量論組成をもつ SiO_x の微細構造については、大きくわけると二つのモデルが提案されている。ひとつは、Random-Bonding Model (RBM)¹⁴⁾であり、これはシリコン原子と酸素原子がランダムにネットワークを組むと考えるモデルである。このモデルでは、 SiO_x 中のシリコン原子は平均値が x となるように 0 個から 4 個までの酸素原子とランダムに配位する。もうひとつは Mixture-Bonding Model (MBM)¹⁵⁾であり、これは 1 nm 程度の大きさをもつ Si と SiO_2 の island が、組成比 x となるような割合で分布するという考えである。

このモデルによれば、シリコン原子は界面以外は常に 4 個の酸素原子と配位する。

Fig. 1 に示した SiO_x の XANES のスペクトルの構造が $x=0.2$ においてすでに SiO_2 の構造に類似し、それ以外の構造が認められないことは、 SiO_x 中の Si 原子が SiO_2 と同様に 4 個の酸素原子と配位することを示している。 SiO_x の Si2p -XPS や SiKLL オージェピークが 2 本に分裂することも、このことを裏づけている。したがって、イオン注入により生成した SiO_x 層の微細構造は $x \geq 0.2$ において、明らかに MBM で説明できることがわかる。

3.2 SiN_x

Fig. 3 に、 N_2^+ イオンを照射した $\text{Si}(100)$ の Si2p 吸収端領域の XANES スペクトルを示す。 SiO_x の場合と異なり、スペクトル構造は x の値により漸次変化する。シリコン窒化物の安定層である Si_3N_4 の X 線吸収スペクトルに関しては、Filatova らの報告¹¹⁾がある。これと比較すると、 $x \geq 1.0$ において出現するピーク B, C は、それぞれ $\text{Si2p} \rightarrow t_2(3p)$ および $\text{Si2p} \rightarrow e(ed)$ 遷移に対応すると考えられる。しかし、ピーク B, C の強度はきわめて小さく、 $x=1.1$ においても Si_3N_4 層はほとんど存在しないと考えられる。ピーク A は $\text{Si2p} \rightarrow a_1(3s)$

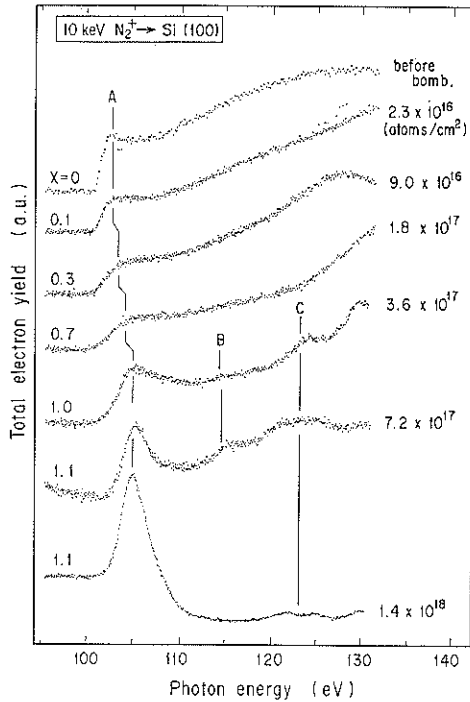


Fig. 3 XANES spectra of SiN_x at the $\text{Si}2p$ edge. The x value is indicated in each spectrum.

遷移によるピークであり、 SiO_x の場合と同様、 x の増加とともに半導体から絶縁体への転移が起こり、内殻励起子の生成によるピーク強度の増大が認められる。

Fig. 4(a)および Fig. 4(b)に同様の試料の XPS, XAES を示す。 SiO_x では $\text{Si}2p$ 光電子ピークおよび Si_{KLL} オージェピークが Si と SiO_2 の 2 本に分裂したが (Fig. 2), SiN_x の場合は、いずれのピークも x の値とともに徐々にエネルギーシフトする。Kärcher ら¹⁶⁾は、プラズマ-CVD により作成した SiN_x 膜の $\text{Si}2p$ -XPS ピークを測定し、Fig. 4(a)と類似のスペクトルを得ており、ピーク分割により Si に 0 個から 4 個の N 原子が配位すると結論している。Fig. 4(a)の結果から 5 種の結合状態を同定することはむずかしいが、 Si_{KLL} オージェスペクトルと合わせて考えると、 Si サイトには数種類の配位状態が存在することは確かである。

一方、XANES スペクトルの $\text{Si}2p \rightarrow a_1(3s)$ 共鳴ピーク (Fig. 3, A) は、 SiO_x の場合と異なり、徐々に高エネルギー側にシフトしている。これは $\text{Si}2p$ -XPS との比較から、 $\text{Si}2p$ 軌道のエネルギーシフト、すなわち始状態のエネルギーシフトによるものと考えられる。このことは、 x の増加に伴い Si 原子周辺に順次 N が配位していくことを示している。以上の結果から、イオン注入により生成した SiN_x 層の構造を伝導帯および内殻軌道の電子構造から考察すると、シリコン原子周辺に 0 個から 4 個の窒素原子が配位した $\text{RBM}^{16)}$ に近い構造を

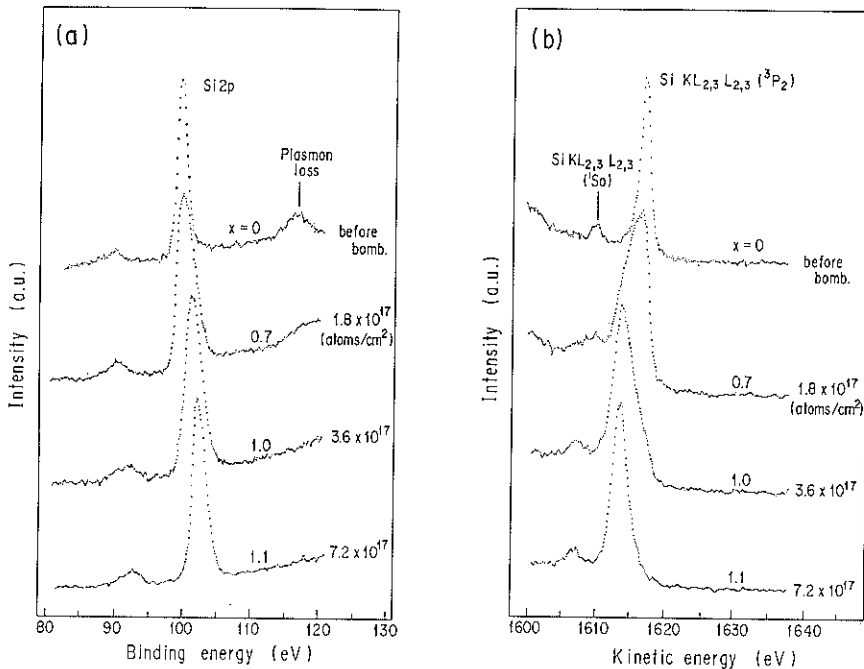


Fig. 4 $\text{Si}2p$ -XPS (a) and Si_{KLL} -XAES (b) of SiN_x . The x value is indicated in each spectrum.

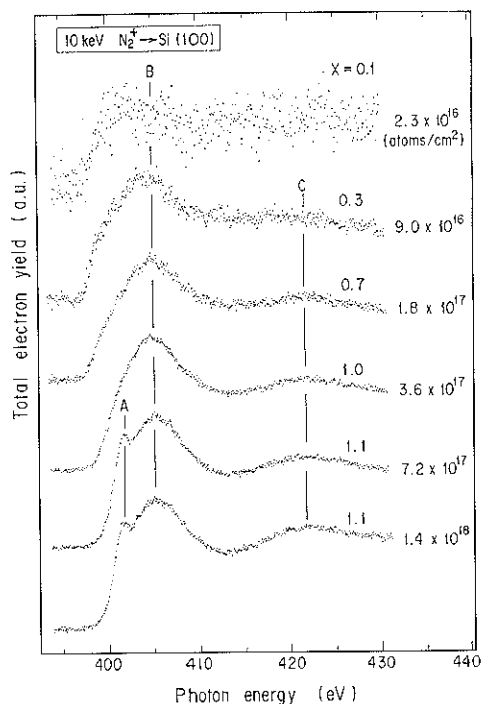


Fig. 5 XANES spectra of SiN_x at the $\text{N}1s$ edge. The x value is indicated in each spectrum.

とと考えられる。

Fig. 5 に SiN_x の $\text{N}1s$ 吸収端の XANES スペクトルを示す。ピーク B および C は $1s$ 軌道からの共鳴吸収に特有な π^* 共鳴 ($\text{N}1s \rightarrow \pi^*$) および σ^* 共鳴 ($\text{N}1s \rightarrow \sigma^*$) と呼ばれる吸収ピーク²⁾であるが、 $x \geq 1.1$ のスペクトルでは、これに加え $\sim 402 \text{ eV}$ に新たなピーク A が出現する。このピークは、その鋭い構造から $\text{N}1s$ 軌道から原子状の $\text{N}2p$ 軌道への共鳴吸収によるものと考えられ、おそらく結合に寄与しない不対電子 (ダングリングボンド) によるものであろう。

以上のように放射光のエネルギーを SiO_x および SiN_x の特定元素の吸収端に合せ、XANES 測定を行うことにより、その元素周囲の伝導帯電子構造を明らかにすることがわかった。他の吸収端 (たとえば $\text{Si}1s$) の XANES 測定や逆光電子分光法との比較により、より明確に伝導帯構造を決定できると考えられる。

4. 結 言

イオン注入法により作成した SiO_x および SiN_x について、表面 XANES 法により伝導帯の電子構造を調べ以下の結果を得た。

1) SiO_x では、 $\text{Si}2p$ および $\text{Si}2s$ 軌道からの共鳴吸収

ピークが内殻軌道のエネルギーシフトのため、 Si に比べ $3 \sim 4 \text{ eV}$ 高エネルギー側にシフトする。

2) SiO_x の XANES スペクトル構造は、 $x \geq 0.2$ において SiO_2 の構造と類似する。これは Si が 4 個の O 原子と配位した構造をとることを示しており、 SiO_x が Si と SiO_2 の island からなる (MBM) ことを示唆する。

3) SiN_x の $\text{Si}2p$ および $\text{Si}2s$ の吸収端の XANES スペクトル構造は x の値とともに漸次変化し、 $x \geq 1.0$ においても Si_3N_4 の構造はほとんど認められない。 N 原子は Si 原子にランダムに配位すると考えられる。

4) SiN_x の $\text{N}1s$ 吸収端では、 $x \geq 1.1$ において原子状の $\text{N}2p$ 軌道への共鳴吸収が認められ、ダングリングボンドの生成が観測された。

謝 辞

本研究にあたり有益な助言をいただいた大阪大学基礎工学部、菅 滋正教授および大門 寛博士に感謝いたします。本実験は高エネルギー物理学研究所放射光施設の共同利用実験 (課題番号 91-276) として行われた。実験にあたりお世話になった柳下 明博士はじめ同研究所のスタッフの方々に感謝いたします。

文 献

- 1) D. C. Koningsberger and R. Prins (ed): "X-ray Absorption" (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- 2) J. Stöhr: "NEXAFS Spectroscopy" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992).
- 3) 山本博之, 馬場祐治, 佐々木貞吉: 表面科学 **13**, 310 (1992).
- 4) J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Instrum. Meth. **174**, 257 (1980).
- 5) O. A. Ershov and A. P. Lukirskii: Sov. Phys. Solid State **8**, 1699 (1967).
- 6) C. Gahwiller and F. C. Brown: Phys. Rev. **B 2**, 1918 (1970).
- 7) F. C. Brown and O. P. Rustgi: Phys. Rev. Lett. **28**, 497 (1972).
- 8) A. Bianconi: Surf. Sci. **89**, 41 (1979).
- 9) A. Bianconi and R. S. Bauer: Surf. Sci. **99**, 76 (1980).
- 10) T. Hattori, Y. Hisajima, H. Saito, T. Suzuki, H. Daimon, Y. Murata and M. Tsukada: Appl. Phys. Lett. **42**, 244 (1983).
- 11) E. O. Filatova, A. S. Vinogradov and T. M. Zimkina: Sov. Phys. Solid State **27**, 606 (1985).
- 12) G. R. Harp, Z. L. Han and B. P. Tonner: Phys. Scripta **T31**, 23 (1990).
- 13) N. Niwano, Y. Takamura, H. Katakura and N. Miyamoto: J. Vac. Sci. Technol. **A9**, 212 (1991).
- 14) R. J. Temkin: J. Non-Crystalline Solids **17**, 215 (1971).
- 15) H. R. Philipp: J. Phys. Chem. Solids **32**, 1935 (1971).
- 16) R. Kärcher, L. Ley and R. L. Johnson: Phys. Rev. **B30**, 1986 (1984).