

## 軟 X 線吸収発光分光法による SiO<sub>2</sub>/Si 界面電子状態のサイト選択的観測†

山下良之\*・山本 達\*・向井孝三\*・吉信 淳\*・原田慈久\*\*

徳島 高\*\*・高田恭孝\*\*・辛 埴\*, \*\*・赤木和人\*\*\*・常行真司\*\*\*

\*東京大学物性研究所 ☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

\*\*理化学研究所/SPring-8 ☎ 679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1

\*\*\*東京大学大学院理学系研究科 ☎ 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

(2005 年 3 月 14 日受付; 2005 年 5 月 20 日掲載決定)

### Site-specific Observation of the Valence Electronic Structure at SiO<sub>2</sub>/Si Interface by Means of Soft X-ray Absorption and Emission Spectroscopy

Yoshiyuki YAMASHITA\*, Susumu YAMAMOTO\*, Kozo MUKAI\*, Jun YOSHINOBU\*, Yoshihisa HARADA\*\*,  
Takashi TOKUSHIMA\*\*, Yasutaka TAKATA\*\*, Shik SHIN\*, \*\*, Kazuto AKAGI\*\*\*  
and Shinji TSUNEYUKI\*\*\*

\*The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

\*\*Riken/SPring-8, 1-1-1 Koto, Mikazuki-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

\*\*\*Department of Physics, Graduate School of Science, The University of Tokyo,  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

(Received March 24, 2005 ; Accepted May 20, 2005)

Understanding the SiO<sub>2</sub>/Si interface on atomic level is an important subject for fabricating silicon based superior devices. However, despite of many studies on the SiO<sub>2</sub>/Si interface, the interfacial electronic states have been evaluated as the average, but not specifically with individual states. In the present study, we successfully observed the electronic states of particular atoms at the SiO<sub>2</sub>/Si interface for the first time, using soft X-ray absorption and emission spectroscopy. The interfacial states are noticeably different from those of the bulk SiO<sub>2</sub> and strongly depend on the intermediate oxidation states at the interface. Furthermore, comparing the experimental results to theoretical calculations reveals the local interfacial structures.

### 1. はじめに

IC の基本素子である〈金属/酸化膜/シリコン〉型電界効果トランジスタ (MOSFET) では SiO<sub>2</sub>/Si 界面の状態 (ラフネス, 界面の化学的組成, 構造, 界面欠陥準位) がデバイスの特性に重要な影響を及ぼす<sup>1, 2)</sup>。また, MOSFET の微少化に伴い, ゲート酸化膜は 2010 年には 1 nm を切ると予想されている<sup>3)</sup>。1 nm のゲート酸化膜は酸化膜厚約 5 層に相当し, 原子レベルでの界面制御が不可欠である。このことから, SiO<sub>2</sub>/Si 界面について多

くの研究がなされてきたが, 界面の個々の原子の電子状態を直接観測した報告は今日までなく, 局所電子状態を明らかにすることは, 原子レベルでの界面制御が不可欠であるナノスケール MOSFET 作成に有益な情報を与える。本研究では, SiO<sub>2</sub>/Si(111) 界面の化学的環境の異なる酸素原子に選択的に吸収する軟 X 線を入射し, そこから発光する軟 X 線を分光することにより, 界面の化学環境が異なる酸素原子由来の価電子帯構造を直接観測することに成功した。また, 第一原理理論計算との比較を行うことにより, 界面構造の解析も試みた。

### 2. 実 験

測定に用いた試料は, SiO<sub>2</sub>/Si(111) 表面に作成した

† 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

E-mail: yyama@issp.u-tokyo.ac.jp

極薄酸化膜である。Si(111) 基板は通常の RCA 洗浄を行った後、1% フッ化水素水溶液で自然酸化膜を除去、40% フッ化アンモニウム水溶液中にて 15 分間反応させることにより、水素終端 Si(111) 面を作成した<sup>2, 4, 5)</sup>。そして、この基板に熱酸化により膜厚約 1.8 nm の酸化膜を作成した。過去の研究より、この界面は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<sup>2)</sup>。

実験は SPring-8 BL-27 SU にて行った<sup>6, 7)</sup>。O-KVV Auger 電子をプローブとした X 線吸収分光はエネルギー分解能 (光+装置) 80 meV にて行った。軟 X 線発光分光法は p 偏光を用いサンプルに対して入射角 30° で入射し、分解能 800 meV にて測定を行った。BL-27 SU の軟 X 線分光器の詳細は以下の文献 8 を参考して頂きたい。第一原理計算は密度勾配補正を考慮した密度汎関数法を用いて行った<sup>9)</sup>。系は水素原子により終端処理した周期的スラブ模型で表現し、2×2 の大きさを持つ 6 原子層の Si(111) 基板に表面側から 2 個ないしは 3 個の酸素原子を挿入しては MD による昇温 (アニーリング) と構造最適化を繰り返すことで酸化膜を成長させた。

### 3. 原 理

X 線吸収分光法は特定元素の内殻電子励起の分光であり、そのスペクトルは内殻準位から空軌道への遷移に対応する<sup>10)</sup>。吸収スペクトルで用いられるサンプル電流測定による全電子収量吸収分光法では、入射光の物質中の平均自由行程がサブミクロンであるため、強度の強いバルク吸収に弱い界面吸収がスペクトルに寄与する。よって、バルク由来の強度の強い吸収スペクトル形状がわからないことから、界面の吸収ピークの直接的同定は困難である。そこで我々は Auger 収量吸収分光法を本研究に適用した。測定に用いた O-KVV Auger 電子 (電子の運動エネルギーは約 510 eV) の平均自由行程は約 1.5 nm であるため<sup>11)</sup>、我々が用いた 1.8 nm thick SiO<sub>2</sub>/Si では、界面の吸収が検出可能である。一方、厚さ約 10 nm の酸化膜をもつ試料では界面からの Auger 電子の寄与は無視できる。よって、これら 2 つの吸収スペクトルを比較することにより、界面の吸収ピークの同定が可能となる。また、O 1s 軌道は内殻準位であり、特定原子に局在化している。よって、入射エネルギーを化学的環境の異なる酸素原子に由来する吸収ピークのエネルギーに調整し、価電子帯から O 1s 軌道への発光を分光することによりサイトを特定した電子状態の分光測定が可能となる。

### 4. 結果および考察

Fig. 1 に O K-edge 吸収スペクトルを示す。この吸収

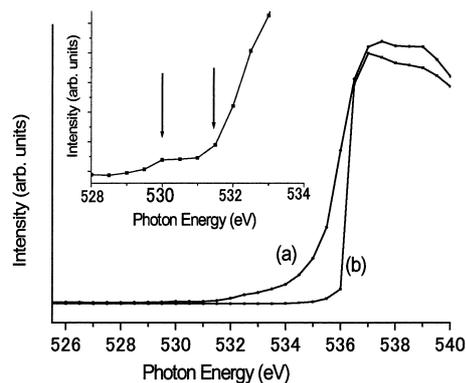


Fig. 1. Oxygen K-edge absorption spectra of (a) 1.8 nm thick SiO<sub>2</sub>/Si(111) and (b) 8 nm-thick SiO<sub>2</sub>/Si(111). The inset shows the magnified spectrum of (a). Incident photon angle was 36° from surface normal and p-polarized light was used. The 8 nm-thick SiO<sub>2</sub>/Si(111) structure was prepared in 0.1 M Pa of oxygen at 1,100 K for 1h. Note that absorption from O 1s orbital to O 2s orbital is forbidden due to selection rules. Thus, these absorption spectra show unoccupied O 2p states.

は O 1s から O 2p の非占有状態の遷移に相当する。ここで、O-KVV Auger 電子の平均自由行程は約 1.5 nm であるため、膜厚 8 nm の SiO<sub>2</sub>/Si のスペクトルはバルク SiO<sub>2</sub> の状態を反映している。スペクトルをみると 1.8 nm の膜厚を持つ SiO<sub>2</sub>/Si(111) は 8 nm の酸化膜と比べてスペクトル形状が異なり、低エネルギー側に吸収を持つことがわかる。スペクトル中の 537.5 eV に観測されるピークは SiO<sub>2</sub> の Si sp<sup>3</sup>, O 2p 間の反結合状態によるものと帰属される<sup>12, 13)</sup>。Fig. 1 挿入図は 1.8 nm の膜厚をもつ SiO<sub>2</sub>/Si(111) の低入射光エネルギー部分を拡大したスペクトルであり、530 eV および 531.5 eV に吸収端が存在する。Muller らは透過型電子顕微鏡による電子エネルギー損失分光を用いた研究により、SiO<sub>2</sub>/Si 界面では O K-edge 吸収端がバルク SiO<sub>2</sub> と比較して 3 eV 低エネルギー側にシフトすると報告している<sup>14)</sup>。よって、530 eV および 531.5 eV に観測された吸収端は界面に由来すると考えられる。

SiO<sub>2</sub>/Si 界面には酸化中間体であるサブオキシド (Si 原子に O 原子が 1, 2, 3 個結合したもので、Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup> とそれぞれ一般的に呼ばれている) が存在する<sup>2, 15, 16)</sup>。我々の高分解能 Si 2p スペクトル測定により、本研究で用いた試料では Si<sup>1+</sup> および Si<sup>3+</sup> が支配的であり、Si<sup>2+</sup> の相対強度は 3% であることがわかった。この結果は過去の服部らの研究と良い一致を示す<sup>15)</sup>。Wallis らの理論計算によると、サブオキシドの酸化数が減少するに伴い、O K-edge の吸収端が低エネルギー側にシフトすると報告されている<sup>17)</sup>。また、Si<sup>1+</sup> および Si<sup>3+</sup>

の相対強度が変化するのに伴い 530 eV および 531.5 eV の吸収端強度が変化することから、530 eV および 531.5 eV に観測された界面由来の吸収端を、それぞれ、 $\text{Si}^{1+}$  に結合した酸素原子、 $\text{Si}^{3+}$  に結合した酸素原子によるものと結論した（以降、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$  結合した酸素原子を P1, P3, とそれぞれ呼ぶこととする）。以上により、入射する光をそれぞれの吸収端にあわせ、価電子帯から O 1s ホールへの発光を分光することにより、サイト選択的な価電子状態の測定が可能となる。

Fig. 2 (a)–(c) はバルク  $\text{SiO}_2$  の酸素原子および界面酸素原子の O K-edge 軟 X 線発光分光スペクトルである。スペクトルをみると界面の電子状態は  $\text{SiO}_2$  と異なることがわかる。また、界面においても P1 と P3 とでは電子状態が異なる。 $\text{SiO}_2$  で観測される 7.25 eV のピークおよび 8.65 eV におけるピークの肩は O 2p 非結合状態に由来し、一方、11.75 eV および 14.33 eV のピークは O 2p 軌道と  $\text{Si} \text{sp}^3$  軌道との結合軌道と帰属される<sup>18)</sup>。P3 では O 2p の非結合軌道に由来するピークが  $\text{SiO}_2$  と比較してブロードとなり、高結合エネルギー側にシフト

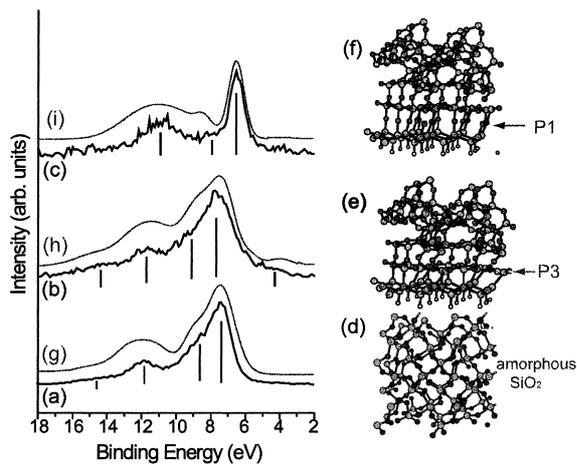


Fig. 2. O K-edge SXE spectra for the 1.8 nm thick  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (111) structure and the calculated O 2p density of states (DOS) obtained from the models presented in this figure. The SXE spectra are shown as the black lines; incident photon energies were (a) 537.5 eV, (b) 533 eV, and (c) 530 eV. Incident photon angle was  $60^\circ$  from surface normal and a p-polarized light was used. Note that in order to selectively excite P3, we used 533 eV as the incident photon energy. (d)–(f) show the calculated model structures for  $\text{SiO}_2$ , P3 and P1, respectively. (g)–(i) show the calculated O 2p DOS for  $\text{SiO}_2$ , P3 atoms of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ (111) interface with P3, and P1 atoms of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ (111) interface with P1, respectively. The calculated DOS spectrum was the average of each oxygen atom spectrum. Gaussian broadening was applied to the O 2p DOS. Black balls and gray balls correspond to oxygen and silicon atoms, respectively.

した。また、4 eV 付近にブロードな新たなピークが観測された。ここで P3 の吸収端である 531.5 eV の入射光を用いると P3, P1 共に励起されるため、P3 を選択的に励起するため 533 eV の入射光を用いている。P1 のスペクトルをみると非結合軌道由来のピークが 6.5 eV に観測され、非常にシャープであることがわかる。よって、界面の電子状態は界面の化学的環境に依存することがわかった。

以上により、化学的環境の異なる界面の価電子状態を観測することができたため、第一原理計算によるモデルと比較することを試みた。本研究で用いた試料は界面がフラットであり、 $\text{Si}^{1+}$ 、 $\text{Si}^{3+}$  が支配的であるため、これを反映するように酸素原子の挿入箇所・個数を考慮して、アニーリング法と組み合わせた構造最適化計算を行った。Fig. 2 (d)–(i) は得られた構造モデルおよび O 2p の電子状態密度である。ここで、P1 および P3 における理論計算の O 2p 電子状態スペクトルは界面における酸素原子個々の電子状態密度の平均値である。実験結果と比較するとピーク強度に差異はあるものの実験結果と良い一致を示していることがわかる。 $\text{SiO}_2$  では Si-O-Si 結合角が  $140^\circ$  から  $155^\circ$ 、Si-O 結合距離が 1.55 Å から 1.65 Å の分布をとり、これは過去の実験結果と良い一致を示している<sup>19)</sup>。また、P3 では Si-O-Si 結合角が  $131.6^\circ$  から  $151.6^\circ$ 、結合距離が 1.58 Å から 1.76 Å の分布をとることがわかった。このことから界面直上で既に酸化膜のアモルファス化が進行していることが示唆される。また界面の Si-O-Si 結合角が縮むことが非結合軌道のブロードニングに、Si-O 結合距離が伸びることが 4 eV の新たなピークに寄与することがわかった。一方、P1 についての実験結果を再現するためには、Si-O-Si 結合角が  $\sim 180^\circ$ 、結合距離が  $\sim 1.9$  Å と殆ど分布をもたない構造が要求されることがわかった。 $\text{SiO}_2$  側に圧縮応力が Si 側に引っ張り応力が生じるが<sup>20)</sup>、界面でこのような特異的な結合角、結合距離をとるのは  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面において、これらの応力を緩和するためであると考えている。

## 5. まとめ・今後の展望

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面において化学的環境の異なる酸素原子の価電子帯電子状態を軟 X 線吸収発光分光法により直接観測した。界面の電子状態は  $\text{SiO}_2$  と異なり、化学的環境に強く依存することがわかった。また、得られた実験結果と第一原理理論計算との比較により、界面構造モデルを定量的に評価した。

次世代ゲート酸化膜としてシリコン酸窒化膜および高誘電率酸化膜が研究されているが、ますます微小化するデバイスの特性を予測・設計するためには界面領域の構

造を原子レベルで理解することが不可欠である。本研究で用いた手法は原理的に全ての酸化膜に適用できる上、第一原理計算による構造の決定に重要な条件を課せるだけの情報量と精度を持っており、次世代 MOSFET の設計と評価に大きな役割を果たすと考えられる。

## 謝 辞

本研究は高輝度光科学研究センター為則雄祐博士，大橋治彦博士，理化学研究所，竹内智之博士の協力により行われた。また，本研究はナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援（2003 B 0209-NSa-np-Na, 2004 A 0345-NSa-np-Na）を受けて行われたものである。

## 文 献

- 1) E.H. Nicollian and J.R. Brews: "MOS Physics and Technology" (Willey, Interscience, New York, 1982).
- 2) Y. Yamashita, A. Asano, Y. Nishioka and H. Kobayashi: *Phys. Rev. B* **59**, 15872 (1999).
- 3) International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://public.itrs.net/Files/2003 ITRS/Home 2003.htm>, 2003.
- 4) G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks and K. Raghavachari: *Appl. Phys. Lett.* **56**, 656 (1990).
- 5) G.S. Higashi, R.S. Becker, Y.J. Chabal and A.J. Becker: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1656 (1991).
- 6) T. Tanaka, T. Hara, M. Oura, H. Ohashi, H. Kimura, S. Goto, Y. Suzuki and H. Kitamura: *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4153 (1999).
- 7) H. Ohashi, E. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, M. Tanaka, M. Irie and T. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Methods A* **467/468**, 529 (2001).
- 8) T. Tokushima, Y. Harada, M. Watanabe, Y. Takata, E. Ishiguro, A. Hiraya and S. Shin: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 503 (2002).
- 9) J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe and O. Sugino: *Phys. Rev. B* **54**, 5586 (1996).
- 10) J. Stohr: "NEXAFS Spectroscopy" (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 11) The electron inelastic-mean-free-paths were estimated using NIST Standard Reference Database 71, "NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database Ver. 1. 1".
- 12) Z.Y. Wu, F. Jollet and F. Seifer: *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8083 (1998).
- 13) J. Sarnthein, A. Pasquarello and R. Car: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4682 (1995).
- 14) D.A. Muller, T. Sorsch, F.H. Baumann, K. Evans-Lutterodt and G. Timp: *Nature* **399**, 758 (1999).
- 15) K. Ohishi and T. Hattori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L 675 (1994).
- 16) F.J. Himpsel, F.R. Mcfeely, A. Talebibrhimi, J.A. Yarmoff and G. Hollinger: *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- 17) D.J. Wallis, P.H. Gaskell and R. Brydson: *J. Microsc.* **180**, 307 (1995).
- 18) G. Hollinger, E. Bergigna, H. Chermette, F. Himpsel, D. Lohex, M. Lannoo and M. Bensoussan: *Philos. Mag. B* **55**, 735 (1987).
- 19) E. Dupree and R.F. Pettifer: *Nature* **308**, 523 (1984).
- 20) J.T. Fitch: *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 775 (1989).