X 線光電子分光法による熱酸化 SiO₂ および GeO₂ 薄膜の誘電関数評価

Dielectric Functions of Thermally-grown SiO₂ and GeO₂ as Evaluated from XPS 名大院工[°]山本 泰史, 大田 晃生, 池田 弥央, 牧原 克典, 宮崎 誠一 Nagoya Univ.[°]T. Yamamoto, A. Ohta, M. Ikeda, K. Makihara, and S. Miyazaki E -mail: yamamoto.taishi@c.mbox.nagoya-u.ac.jp

序>これまでに、X線光電子分光法(XPS)を用いて、極薄絶縁膜のエネルギーバンドギャップ(Eg)

を、内殻光電子のエネルギー損失信号のしきい値より決定でき ることを明らかにしてきた[1]。一次光電子のエネルギー損失信 号は、固体内の素励起、主に価電子励起[2]に起因することから、 本研究では、熱酸化 SiO₂ 膜および熱酸化 GeO₂ 膜の内殻光電子 のエネルギー損失スペクトルから、誘電関数(ϵ)の評価を試みた。 **試料作成**>p型 Si(100)基板(~10 Ω ·cm)を化学溶液(NH₄OH : H₂O₂: H₂O = 0.15: 3: 7, 80°C, 10min)で洗浄した後、dry-O₂ 雰囲 気中 1000°C の熱酸化により厚さ 50nm の SiO₂ 膜を成長した。 また、p型 Ge(100)基板(10~25 Ω ·cm)を化学溶液洗浄(30% HCl, 10min)後、dry-O₂ 雰囲気中 500 °C の熱酸化(120min)し、欠陥回 復のために 400°C で 30min の dry-O₂ 雰囲気中熱処理を行い、厚 さ 11nm の GeO₂ 膜を作成した。

結果及び考察>単色化 AlKα 特性 X 線(hv = 1486.6eV)を用いた **XPS** により実測した熱酸化 SiO₂ 膜の Si2p_{3/2} 内殻光電子エネル ギー損失スペクトルの光電子脱出角度依存性を Fig.1 に示す。 比較として Fig.1 にバルク SiO2の光学定数の報告値[3]より算出 したエネルギー損失関数を示す(但し、強度は任意目盛り)。 光電子脱出角度を小さくし、表面敏感測定にすることで、エネ ルギー損失信号の強度が増大するのは、表面プラズモン等に起 因する非弾性散乱成分が顕著になるためと解釈できる。そのた め、光電子脱出角度 15°と 30°のスペクトルの差分をとること で表面成分を求め、光電子脱出角度 30°の実測スペクトルより 表面成分を差し引いてバルク SiO2 に相当するエネルギー損失 スペクトルを求めた。エネルギー損失信号はエネルギー損失関 数 Im(-1/ε)に比例することがわかっており、エネルギー損失関 数をクラマースクローニッヒ変換することで Re(1/ε)を得るこ とができる。Fig.2 に、これら Im(-1/ɛ)と Re(1/ɛ)より導出した $\varepsilon = \varepsilon_1 + j\varepsilon_2$ を示す。得られた ε は報告値[3]とほぼ一致し、別途算 出した吸収係数の Tauc プロットより、SiO2の Eg は 8.9eV と決 定できることから本手法の妥当性を確認できる。次に、同様の 手続きを熱酸化GeO2膜のGe3d5/2内殻光電子エネルギー損失ス ペクトルに適用し見積もった熱酸化GeO2膜の εを Fig.3 に示す。 ε₂において、GeO₂の光学遷移や化学構造などの電子状態を反 映した特徴的なピークが~7.2eV および~10.8eV に存在すること が分かった。

結論>熱酸化 SiO₂ 膜において、内殻光電子エネルギー損失スペクトルより表面成分を差し引き、クラマースクローニッヒ解析をすることで誘電関数を評価できることを検証した。同様の手続きで、熱酸化 GeO₂の誘電関数を明らかにした。

謝辞>本研究の一部は、科学研究費補助金若手研究(A)(課題番号 15H05520)の支援を受けて行った。

文献>[1] S. Miyazaki, J. Vac. Sci. Technol. B, **19** (2001) 2212. [2] R. F. Egerton, Electron Energy-Loss Microscopy in the Electron Microscope, **2nd ed**. (1989) 243. [3] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, **1** (1985) 749.



Fig.1 Measured energy loss signals of Si $2p_{3/2}$ photoelectrons from SiO₂ by XPS and calculated energy loss function from optical constants [3].



Fig.2 Dielectric functions from energy loss signals shown in Fig.1. Dielectric functions calculated from reported optical constants [3] were also shown as references.



Fig.3 Dielectric functions of thermally grown GeO_2 derived from Ge $3d_{5/2}$ photoelectron energy loss spectra.