光電子収率分光法による熱酸化 SiO₂/Si 構造の電子状態計測

Electronic States of Thermally-grown SiO₂/Si Structure

Measured by Total Photoelectron Yield Spectroscopy

名大院工 [©]大田 晃生, 今川 拓哉, 池田 弥央, 牧原 克典, 宮崎 誠一

Grad. School of Eng., Nagoya Univ., °A. Ohta, T. Imagawa, M. Ikeda, K. Makihara, S. Miyazaki

E-mail: a_ohta@nuee.nagoya-u.ac.jp

序>光電子収率分光法(PYS)では、単色化した紫外光を試料に照射した際の光電子放出レートを紫 外光エネルギーの関数として高感度計測する。これにより、試料表面および極浅界面における電 子占有状態密度を定量することができる。これまでに、Siのバンドギャップに相当するエネルギ 一領域(真空準位より 4.0 から 5.1eV)において、熱酸化 SiO₂/Si 界面の電子占有欠陥密度分布を評 価してきた[1]。本研究では、電子占有状態密度の定量精度向上のため、真空準位より 4.0 から 10.0eV の幅広いエネルギー領域を計測可能な PYS により熱酸化 SiO₂/Si 構造の Si 価電子帯からの 光電子放出および SiO₂ 膜の電子占有欠陥分布を系統的に調べた。

実験方法>p型 Si(111)(比抵抗:~10 Ω·cm)を化学溶液洗浄により表面水素終端した後、1000℃ の熱酸化により厚さ~32.8 nm の SiO₂ を成長した。その後、0.1%に希釈した HF に浸漬することで SiO₂ を薄膜化し、その各過程で光源に Xe-Arc ランプと D₂ ランプを組み合わせた PYS 分析を行った。 結果及び考察>熱酸化 SiO₂/Si(111)構造の PYS 分析において、SiO₂膜中および SiO₂/Si 界面の電子 占有欠陥密度のエネルギー分布を定量化するためには、Si 価電子帯からの光電子放出の寄与を分離する必要がある。そこで、PYS スペクトルの線形プロットと 1/3 乗プロットより、直接励起お よび間接励起による Si 価電子帯からの光電子放出のしきい値を求めた(Fig.1)。このとき、間接励 起による光電子放出のしきい値は、Si 価電子帯上端のエネルギー位置に相当する。SiO₂の厚さが

10.8nm 以下の試料では、直接と間接励起過程の しきい値のエネルギー差は 0.35eV でこれは文献 値と一致し[2]、Si 価電子帯から放出した光電子 の検出が示唆される。また、SiO2膜厚の増大に伴 い、そのしきい値は低エネルギー側にシフトす る。このことは、Si 表面のバンド曲がりを示唆し、 界面準位および光電子捕獲による酸化膜の負帯 電に起因すると考えられる。Fig.2 に、上述した方 法により Si 価電子帯上端位置でエネルギーを補 正した PYS スペクトルを示す。SiO2 膜厚が厚く なるにつれて、Si 価電子帯からの光電子収率は指 関数的に減少するが、~8.5eV 以上の領域の光電子 収率が相対的に増大する。SiO2 価電子帯上端位置 は真空準位より 9.70eV であることを考慮すると [3]、SiO2 価電子帯近傍に多量の電子占有欠陥が存

在することが示唆される。また、SiO₂とSi価電子帯 の光電子収率の変化量から、SiO₂ 膜厚を考慮して、 Si価電子帯に相当する光電子の脱出深さを大まかに 見積もった。その結果、紫外光エネルギーが~6から ~8eVの領域で、SiO₂ 膜に対する光電子脱出深さは約 2.6~2.2nm であることが分かった。

結論>水素終端Si(111)表面に成長した熱酸化SiO₂に おいて、SiO₂価電子帯上端より|~1eVのエネルギー 領域に高密度の電子占有欠陥が存在する。

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

文献>[1] S. Miyazaki, et al., Microelectro. Eng., **48** (1999) 63. [2] G. W. Gobeli and F. G. Allen, in semiconductors and semimetals. R. K. Willardson and A. C. Beer., (Academic Press, 1966) Chapter 11. [3] N. Fujimura et al., Jpn. J. Appl. Phys., **55** (2016) 08PC06.



Fig. 1 (a) Linear and (b) cubic root square plots of the PYS spectra taken for $SiO_2/Si(111)$.

