

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した SiO₂ 超薄膜の
表面局所価電子状態の SiO₂ 膜厚依存性
SiO₂ Thickness Dependence of Local Valence Electronic States of
Ultrathin SiO₂ Films Fabricated on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大^{1,*}, 池田恭平¹, 間瀬一彦^{2,3}

¹愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

²物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Takuhiro Kakiuchi^{1,*}, Kyohei Ikeda¹, and Kazuhiko Mase^{2,3}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan

² Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³ SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 はじめに

Si(110) 清浄表面は、16×2 表面超構造を示す特異なシングルドメイン (SD) 構造を形成し、表面のホール移動度が Si(100) 面と比較して約 2 倍高いため次世代 MOS-FET の新規基板材料として注目を集めている [1]。

近年、Si(110)-16×2 SD 清浄表面の表面再構成モデルとして、Sakamoto らによって Adatom-Buckling (AB) モデルが提唱された [2]。AB モデルは 5 つの表面サイト SC1-SC5 (SC1 : buckled upper atoms with DB in the first layer, SC2 : both unbuckled atoms with DB in the first layer and Atoms with DBs in the second layer, SC3 : atoms without DB in the first (and second) layer, SC4 : adatoms with DB, および SC5 : buckled lower atoms with DB in the first layer) とそれらに局在する 4 つの表面準位 S_1 - S_4 が存在する [2]。

一方、Si(110)-16×2 SD 清浄表面の表面酸化過程、表面界面の化学状態 (組成)、および表面界面の局所価電子状態などはほとんどわかっていない。そこで、本研究では Si(110)-16×2 SD 清浄表面に酸素を曝露し、表面界面の化学状態、表面構造、および表面局所価電子状態の SiO₂ 膜厚依存性を X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) およびオージェ電-光電子コインシデンス分光法 (Auger-photoelectron coincidence spectroscopy; APECS) を用いて評価した。

2 実験

Si(110)-16×2 SD 清浄表面は、 3.0×10^8 Pa の超高真空槽内で [1 $\bar{1}$ 2] 方向に通電し、1250°C でフラッシング、930°C で 3 秒間のアニール、60 秒かけて 660°C まで下げたのち 30 秒間のアニール、650°C まで下げて 10 分間のアニールを行うことにより作製した [1, 2]。

Si 基板の酸化は、表面温度を 650°C に通電加熱しながら、O₂ (純度: 99.5%) を 0.3 kLangmuir (L, 1L = 1.33×10^4 Pa · sec)、1 kL、6 kL、36 kL 導入した。0.3 kL、1 kL は 1.3×10^4 Pa の O₂ に曝露し、6 kL および 36 kL は 1.3×10^3 Pa の O₂ を導入した。Si 2p 光電子スペクトル (PES) から求めた 0.3 kL、1 kL、6 kL、および 36 kL の O₂ を曝露で作製した SiO₂ の膜厚は、それぞれ 1.2 Å、1.7 Å、2.4 Å、および 5.3 Å と見積もった [3]。SiO₂ の層の 1 層の膜厚はおおよそ 1.5 Å であるため [4, 5]、薄い膜厚から順にそれぞれ 0.8、1.1、1.6、および 3.5 ML である。以下、この試料を SiO₂/Si(110) と表記する。

Si(110)-16×2 SD 清浄表面および SiO₂/Si(110) の表面構造は、低速電子回折 (LEED) パターンにより確認した。

光電子スペクトル (PES) および Si- $L_{23}VV$ オージェ電子-Si 2p 光電子コインシデンススペクトル (Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS) の測定は、放射光施設 Photon Factory の BL-11D に設置した電子-電子-コインシデンス (EEICO) 分光装置を用いて行った [6]。EEICO 分光装置は、同軸対称鏡型電子エネルギー分光器 (ASMA)、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA)、飛行時間型イオン質量分光器 (TOF-MS) などから構成されている。軟 X 線のエネルギーは 130 eV に固定した。

Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS の測定においては、Si 2p 光電子を DP-CMA によってエネルギー選別して、検出したのちマルチチャンネルスケーラー (MCS) のトリガー信号として入力し、Si $L_{23}VV$ オージェ電子を ASMA によってエネルギー選別して、検出したのち、100 nsec の遅延回路を経由して MCS に入力した。

Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS を用いると特定化学状態にある Si 原子から放出された Si $L_{23}VV$ AES のみを選

別して測定することができる。Si- L_{23} VV-Si-2p APECS と同時に通常の Si- L_{23} VV オージェ電子スペクトルを測定した。これを single Si L_{23} VV AES と表記する。

3 結果および考察

ASMA によって測定した Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルと Voigt 関数を用いて5つの表面サイト (SC1-SC5) と Bulk サイトに成分分離したフィッティング結果を図1に示す。フィッティングにおける Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の spin-orbit カップリング分裂幅は 0.6 eV、Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の強度比 (Si 2p_{3/2} / Si 2p_{1/2}) は 0.5、全ピークのローレンツ幅は 0.08 eV に固定し、ガウス幅は 0.34 ~ 0.35 eV とした。バルクの Si 2p_{3/2} を基準とした SC1-SC5 表面 Si 2p 成分のケミカルシフト量は文献値[2]で固定し、図1中に示した。このフィッティングにより実測の Si 2p 光電子スペクトルを再現できた。

DP-CMA で測定した SiO₂/Si(110)超薄膜試料の Si 2p PES と Voigt 関数によるフィッティング結果を図2に示す。Si(110)-16×2 SD 清浄表面の5つの表面サイト SC1-SC5 は消失し、Si の酸化に由来する Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺ の Si 2p ピークが現れた。ここで Siⁿ⁺ の右上に示した価数 (n = 1, 2, 3, および 4) は、Si に結合した酸素の数を表している。フィッティングにおける Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の spin-orbit カップリング分裂幅、Si 2p_{3/2} / Si 2p_{1/2} 比、およびローレンツ幅は、清浄表面の場合と同じである。一方、ガウス幅は、1.2 Å (0.8 ML) の場合バルク、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺ および Si⁴⁺ の順に 0.55, 0.60, 0.65, 0.79, 0.97 eV とした。5.3 Å (3.5 ML) の場合は順に 0.62, 0.69, 0.72, 0.83, 1.16 eV とした。バルク Si 2p を基準とした Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺ および Si⁴⁺ のケミカルシフト量は、+0.91, +1.76, +2.53, +3.79 eV とした。これらのケ

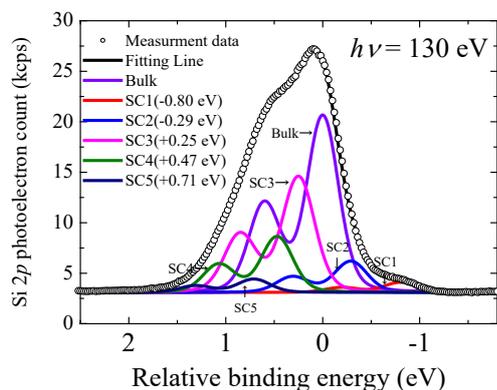


図1 : ASMA によって測定した Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルと Voigt 関数によるフィッティング結果。

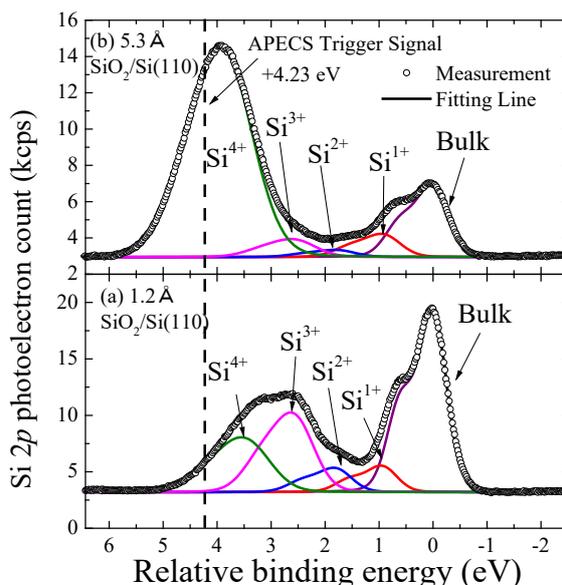


図2 : DP-CMA によって測定した (a) 1.2 Å および (b) 5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜の Si 2p PES と Voigt 関数によるフィッティング結果。

ミカルシフト量は、SiO₂/Si(100)および SiO₂/Si(111) の場合とほぼ同じ値である [4, 5]。これらに加え、SiO₂ の膜厚が、1.7 Å (1.1 ML) および 2.4 Å (1.6 ML) の試料についても同様のフィッティングを行った。

本実験で作製した全ての SiO₂/Si(110)超薄膜試料のフィッティング結果において、SiO₂ の膜厚に関係なく Si²⁺ 2p のピーク強度が Si¹⁺ 2p のピーク強度よりも小さいことがわかった。この結果は、SiO₂/Si(110) の界面組成が SiO₂/Si(100)の組成よりも SiO₂/Si(111) の組成に類似していることを示している。

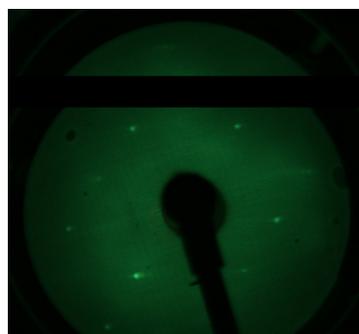


図3 : 膜厚 5.3 Å (3.5 ML) の SiO₂/Si(110)超薄膜表面の LEED パターン。

表 1 : Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS 測定に用いたトリガーシグナルの運動エネルギー位置における Si $^{4+}$ 2p 光電子成分の割合。

SiO $_2$ thickness Å, (ML)	1.2 (0.8)	1.7 (1.1)	2.4 (1.6)	5.3 (3.5)
Si $^{4+}$ spectral weight (%)	97	98	99	99

また、図 3 に 5.3 Å (3.5 ML) の SiO $_2$ /Si(110)超薄膜から得られた LEED パターンを示す。全ての膜厚において 16×2 SD 構造を示す LEED パターンは消失したが、明瞭な 1×1 パターンと[1 $\bar{1}$ 2]方向に伸びた弱いサテライト構造が残った。この結果は、SiO $_2$ /Si(100)および SiO $_2$ /Si(111)表面においては表面の長距離秩序がほぼ失われるのと対照的である。

Si(110)-16×2 SD への水素吸着では、LEED パターンに 1×1 のスポットとその周辺に [1 $\bar{1}$ 2]方向に伸びるサテライトピークが確認された。そして、同試料の STM 像では SD 構造が保持されていることが観測されている [7]。このことから、5.3 Å (3.5 ML) 以下の SiO $_2$ /Si(110)超薄膜の表面超構造は、基板の SD 構造を反映した 1×1 構造であると考えられる。

次いで、図 2 中の Relative binding energy ($ReBE$) = +4.23 eV に破線で示した Si 2p 光電子をトリガーシグナルとして、今回作製した SiO $_2$ /Si(110)超薄膜の Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS 測定を行った。すべての SiO $_2$ /Si(110)超薄膜におけるトリガー位置 ($ReBE$ = +4.23 eV) での Si $^{4+}$ の割合を表 1 に示す。全試料において、Si $^{4+}$ 2p 成分の割合が 97%以上であることから Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS は、表面 SiO $_2$ (Si $^{4+}$) を選別した Si $^{4+}$ $L_{23}VV$ AES を反映する。このため以後、Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS と表記する。また、これ以降 SiO $_2$ の厚さを ML で議論する。

3.5 ML (5.3 Å) の SiO $_2$ /Si(110)超薄膜から得られた Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS を図 4 に示す。1 eV あたりのシグナル積算時間は 35 分である。横軸は、Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si $L_{23}VV$ AES の最大強度

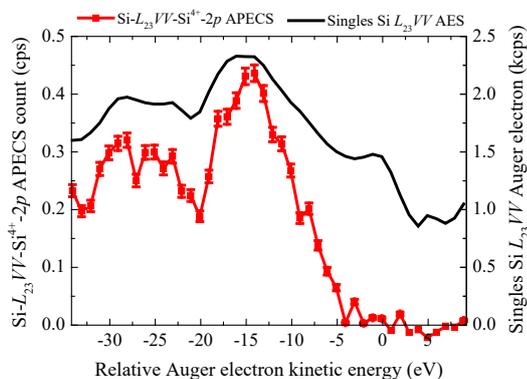


図 4 : 膜厚 5.3 Å の SiO $_2$ /Si(110)の Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS と singles Si $L_{23}VV$ AES。

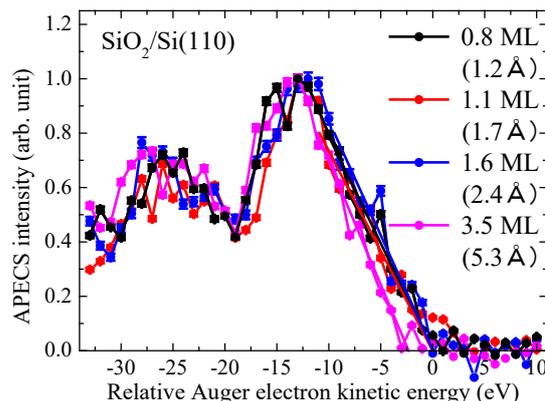


図 5 : SiO $_2$ 膜厚が 0.8 ML (1.2 Å)、1.1 ML (1.7 Å)、1.6 ML (2.4 Å)、3.5 ML (5.3 Å) の SiO $_2$ /Si(110)の Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS。

ピーク位置を 0 eV とした Relative Auger electron kinetic energy ($AeKE$) で表記した。また、実線は、APECS と同時に計測した singles Si $L_{23}VV$ AES である。Singles Si $L_{23}VV$ AES が Si 0 、Si $^{1+}$ 、Si $^{2+}$ 、Si $^{3+}$ 、Si $^{4+}$ サイトから放出された Si 0 、Si $^{1+}$ 、Si $^{2+}$ 、Si $^{3+}$ 、Si $^{4+}$ $L_{23}VV$ AES の和であるのに対し、Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS は表面 Si $^{4+}$ 成分のみを選別した表面最上の SiO $_2$ 層の Si $^{4+}$ $L_{23}VV$ AES に対応する。Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS の構造は、SiO $_2$ 試料の Si $L_{23}VV$ AES の構造に似ている[8]。

SiO $_2$ 膜厚が 0.8 ML (1.2 Å)、1.1 ML (1.7 Å)、1.6 ML (2.4 Å)、3.5 ML (5.3 Å) の場合の SiO $_2$ /Si(110)の Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS を図 5 に示す。図 5 の横軸は、図 4 同様に Relative $AeKE$ である。0.8 (1.2)、1.1 (1.7)、および 1.6 ML (2.4 Å) の SiO $_2$ /Si(110)超薄膜の Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS において 1 eV あたりの積算時間は、それぞれ 35 分、47 分、および 25 分である。いずれの Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS 共に Relative $AeKE$ が -14 eV と -25 eV 付近に特徴的なピークが現れた。

我々は、Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS のスペクトル中でも最も高運動エネルギー側のカットオフの運動エネルギー ($AeKE_{cutoff}$) の違いに注目した。一般的な $AeKE$ の場合、 $AeKE_{cutoff}$ は、

$$AeKE_{cutoff} = BE_{Si\ 2p} - BE_{VBM1} - BE_{VBM} - H + R - \phi \quad (1)$$

で表される。ここで、 $BE_{Si\ 2p}$ 、 BE_{VBM} 、 H 、 R 、および ϕ は、Si 2p 内殻準位の結合エネルギー、価電子帯上端の結合エネルギー、正孔間のクーロン反発エネルギー、緩和エネルギー、およびアナライザーの仕事関数である。我々の Si- $L_{23}VV$ -Si $^{4+}$ -2p APECS において、トリガーシグナルとした Si 2p 光電子はすべて同じ KE の値を選択しており、 ϕ の値も同じである。ここで、膜厚は異なるが同じ化学状態の SiO $_2$ (Si $^{4+}$) の H と R が同じであると仮定すれば、SiO $_2$

の膜厚の違いによる $AeKE_{\text{cutoff}}$ の違いは BE_{VBM} の違いに由来する。

我々は、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS の $AeKE_{\text{cutoff}}$ の値を x 軸と $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS 強度が 20~80% の領域を線形フィットして得た直線との交点と定義した。このようにして見積もった 0.8 ML (1.2 Å)、1.1 ML (1.7 Å)、1.6 ML (2.4 Å)、および 3.5 ML (5.3 Å) の $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 超薄膜試料の $AeKE_{\text{cutoff}}$ は、それぞれ 0.1 ± 0.08 、 0.0 ± 0.01 、 0.04 ± 0.1 、 -2.3 ± 0.6 eV となった。3.5 ML の $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS の $AeKE_{\text{cutoff}}$ と比較して、膜厚 0.8、1.1、1.6 ML の試料から得られた $AeKE_{\text{cutoff}}$ は高 $AeKE$ 側にシフトしている。そこで次式から BE_{VBM} のシフトを見積もった。

$$BE_{\text{VBM}}^{3.5\text{ML}} - BE_{\text{VBM}}^{x\text{ML}} = \frac{1}{2} \left(AeKE_{\text{cutoff}}^{3.5\text{ML}} - AeKE_{\text{cutoff}}^{x\text{ML}} \right) \quad (2)$$

ここで、3.5 ML の $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 超薄膜と比較する x ML の $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 超薄膜で、 x は 0.8、1.1、1.6 のいずれかである。(2) 式を用いると

$$\begin{aligned} BE_{\text{VBM}}^{3.5\text{ML}} - BE_{\text{VBM}}^{1.6\text{ML}} &= 1.3 \pm 0.4 \text{ eV} \\ BE_{\text{VBM}}^{3.5\text{ML}} - BE_{\text{VBM}}^{1.1\text{ML}} &= 1.3 \pm 0.3 \text{ eV} \\ BE_{\text{VBM}}^{3.5\text{ML}} - BE_{\text{VBM}}^{0.8\text{ML}} &= 1.4 \pm 0.3 \text{ eV} \end{aligned}$$

となる。すなわち $\text{Si}(110)$ 超薄膜の上に作製した SiO_2 の膜厚が 2 ML 以下になると BE_{VBM} の値が 1.3~1.4 eV 程度フェルミ準位側にシフトすることが示唆される。これまでの我々の研究において、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜と $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜の場合でも、 SiO_2 の膜厚が 2 ML を切ると $AeKE_{\text{cutoff}}$ が高運動エネルギー側にシフトすること観測されている [9, 10]。本研究により、 SiO_2 の膜厚が 2 ML を切ったときに観測される BE_{VBM} のシフトは、 $\text{Si}(110)$ でも観測されることがわかった。これは SiO_2 の膜厚が 2 ML を切ると、 Si 基板の指数面に関係なく表面最上の SiO_2 層に隣接する Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトが増えるためと考えられる。 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトを含むサブオキサイド層の価電子帯の BE_{VBM} は SiO_2 層の価電子帯の BE_{VBM} よりフェルミ準位側にシフトしており、表面最上の SiO_2 層の価電子帯は隣接する Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトを含むサブオキサイド層の価電子帯と混成するためである。

4 まとめ

$\text{Si}(110)\text{-16} \times 2$ SD 清浄表面に $[1\bar{1}2]$ 方向へ通電することで 650°C に加熱し、 O_2 ガスを曝露した結果、SD 構造を反映した $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)\text{-1} \times 1$ 超薄膜 [1.2、1.7、2.4、および 5.3 Å (0.8、1.1、1.6、および 3.5 ML)] を作製した。

$\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 超薄膜から得られた $\text{Si} 2p$ XPS を Voigt 関数によってフィットし、バルク (Si^0) から Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} 、および Si^{4+} のケミカルシフト量を見積もった。また、 Si^{1+} 成分のピーク面積と Si^{2+} 成分のピー

ク面積を比較したところ、いずれの SiO_2 膜厚でも後者が小さいことから $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 界面組成は $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 界面組成に似ていることがわかった。

SiO_2 の膜厚が 0.8、1.1、1.6、3.5 ML の場合の $\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 試料について $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECS を測定し $AeKE_{\text{cutoff}}$ を測定した。 $AeKE_{\text{cutoff}}$ から見積もった 3.5 ML の BE_{VBM} からの 0.8、1.1、および 1.6 ML の BE_{VBM} のフェルミ準位側へのシフト量は、それぞれ 1.4 ± 0.3 、 1.3 ± 0.3 、 1.3 ± 0.3 であった。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜および $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜でも同様に SiO_2 の膜厚が 2 ML を切ったときに BE_{VBM} のケミカルシフトが観測されていることから、 Si 基板の指数面に関係ないことが分かった。これは SiO_2 の膜厚が 2 ML を切ると、 Si 基板の指数面に関係なく表面最上の SiO_2 層に隣接する Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトが増えるためと考えられる。 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトを含むサブオキサイド層の価電子帯の BE_{VBM} は SiO_2 層の価電子帯の BE_{VBM} よりフェルミ準位側にシフトしており、表面最上の SiO_2 層の価電子帯は隣接する Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} サイトを含むサブオキサイド層の価電子帯と混成するためである。

謝辞

本研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2015G011 のもとに行われました。心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, and S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **76**, 153309 (2007).
- [2] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 045304 (2009).
- [3] F. J. Himpsel, F. R. MacFreely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- [4] D.-A. Luh, T. Miller, and T.-C. Chiang: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 3014
- [5] J. H. Oh, H. W. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kakizaki: *Phys. Rev. B* **63** (2001) 205310
- [6] T. Kakiuchi, S. Hashimoto, N. Fujita, K. Mase, M. Tanaka, and M. Okusawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 749 (2008) [in Japanese].
- [7] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, and S. Shamoto, *Phys. Rev. B* **77**, 153305 (2008).
- [8] D. E. Ramaker, J. S. Murday, N. H. Turner, G. Moore, M. G. Lagally, and J. Houston: *Phys. Rev. B* **19** (1979) 5375.
- [9] T. Kakiuchi, N. Fujita, K. Mase, M. Tanaka, and S. Nagaoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084703 (2011)
- [10] T. Kakiuchi, N. Fujita, K. Mase, and M. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 074706 (2012)

成果

1. 垣内拓大、池田恭平、長岡伸一、間瀬一彦、
“ $\text{Si}(110)\text{-16} \times 2$ シングルドメイン清浄表面上に作製

した SiO₂ 超薄膜の表面界面組成と表面局所価電子状態”、第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 13-15 日、神戸（公演予定）

2. 垣内拓大、池田恭平、長岡伸一、間瀬一彦、
“Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した SiO₂ 超薄膜の膜厚に依存した表面局所価電子状態の変化”、2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ（第 33 回 PF シンポジウム）、2016 年 3 月 15-16 日、つくば

*kakiuchi.takuhiro.mc@chime-u.ac.jp