

Si(111)単結晶上に作製した Si_3N_4 超薄膜の 表面・界面局所価電子状態

Local Valence Electronic Structure at Surface and interface of Si_3N_4 thermally grown on Si(111)

垣内拓大¹、田原雅士¹、長岡伸一¹、間瀬一彦² (¹愛媛大院理工、²KEK-PF)

Si(111)単結晶を $\sim 850^\circ\text{C}$ で窒化した $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ は、1) SiO_2 よりも誘電率が大きい、2) 不純物の拡散バリアー効果を示す、3) 格子定数がSi(111)- 2×2 の格子定数と1%以内で一致する、ことなどからMOS-FETの新しいゲート絶縁超薄膜材料として注目を集めている。一方、Si(111)単結晶を $\sim 1100^\circ\text{C}$ で窒化すると $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ 面を形成し、界面には前者に見られないSiに窒素が2つ結合したサイト(Si^{2+})が存在する。そこで、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の薄膜化、および $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の界面構造の違いに由来した表面局所価電子状態の変化を定量的に研究した。

試料は、BL12Aに設置した超高真空槽内(到達圧力: 1.7×10^{-8} Pa)で作製した。同超高真空槽に電子-電子-イオンコインシデンス分光装置を設置し、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法によって表面 Si_3N_4 (Si^{4+} サイト)近傍の Si^{4+} L_{23} VV オージェ電子スペクトル(AES)をサイト選択的に測定した。 Si^{4+} L_{23} VV AESのカットオフの運動エネルギー(KE)より、表面 Si_3N_4 の価電子帯上端(VBM)の結合エネルギーのシフトを定量的に議論した。

図(a)は、異なる膜厚の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 試料から得られた Si^{4+} L_{23} VV AESのカットオフである。 Si_3N_4 の膜厚が薄くなるに従って、カットオフが高 KE 側へ $\sim 3.7 \pm 0.75$ eVシフトしている。これは、膜厚が薄くなるに従って表面 Si_3N_4 のVBMがフェルミ準位側へ ~ 1.4 eVシフトすることを示している。

図(b)は、 3.6 \AA の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ と $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ から得られた Si^{4+} L_{23} VV AESのカットオフである。界面により低価数の Si^{1+} or $2+$ サイトが多く存在する後者のカットオフの方が、より高 KE 側までシフトしている。これは、低価数サイトの影響によって表面 Si_3N_4 のVBM上端が ~ 0.8 eVシフトすることを示している。

本研究成果は、新しい半導体素子開発の重要な指針となる。

