

話題

電子分光法によるシリコン酸化物薄膜の物性評価

極低エネルギー酸素イオンビーム複合分子線エピタキシャル法による作製膜について

柴田 肇¹⁾, 木村真次¹⁾, 高遠秀尚²⁾

電子技術総合研究所 光技術部¹⁾, 電子デバイス部²⁾

305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-4

(1999年5月19日受理)

シリコン酸化物の酸素1sのXPSスペクトルのスペクトル形状やピーク位置に対する、シリコンの酸化状態の依存性を調査した結果について報告する。結果として、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置は、シリコンの酸化状態に依存して変化する事が観察された。すなわち、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置は、試料内部に含まれる酸素濃度(試料に含まれる酸素濃度の巨視的な平均値)に依存して、変化する事が確認された。定性的な傾向としては、酸素濃度が減少するに従って、束縛エネルギーの値が低エネルギー側にシフトする事が確認された。但し、最高濃度の酸素濃度を持つ試料(すなわちSiO₂)に対しては、束縛エネルギーの値は、従来に文献で報告されているSiO₂の酸素1sの束縛エネルギーの値に一致している。またシフト量を定量的に述べると、組成がSiO_{0.8}である試料で観察された束縛エネルギーの値は約532.5eVであった。これはSiO₂に対して観察された束縛エネルギーの値(約533.5eV)と比較して、約1eV程度も低い値である。

Characterization of siliconoxide thin films by X-ray photoelectron spectroscopy

Hajime Shibata¹⁾, Shinji Kimura¹⁾ and Hidetaka Takato²⁾

Electrotechnical Laboratory Optoelectronics Division¹⁾, Electron Device Division¹⁾

1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki, 305-8568 Japan

Dependence of the O-1s binding energy of siliconoxide on oxidation states of silicon was studied by X-ray photoelectron spectroscopy. As a result, O-1s binding energy was observed to decrease with decreasing oxygen composition in sample. O-1s binding energy of the sample whose composition was SiO_{0.8} was estimated to be about 532.5 eV, which is about 1 eV lower than those observe in SiO₂.

高品質なシリコン酸化物の薄膜を高い制御性で形成する技術は、シリコン・テクノロジーの基礎を支える大きな柱の一つとして極めて重要である。シリコン酸化膜の物性評価のためには、X線光電子分光(XPS)法が頻繁に利用されている。シリコンの酸化状態が変化するに従ってXPSスペクトルがどのように変化するかを調査した、過去の膨大な研究の蓄積が存在する¹⁾。特に、シリコン2pのXPSスペクトルは、スペクトル形状やピーク位置の値が、試料の酸化状態

に依存して大きく変化するため、この目的のために頻繁に利用されている^{2,3)}。また、その変化の様子の詳細に対する微視的な酸化状態の解釈も、今では完全に確立されているように思われる^{2,3)}。一方で、酸素1sのXPSスペクトルの形状やピーク位置については、シリコンの酸化状態に対する依存性の研究例は、これまで非常に少なかった。その理由は、酸素1sのXPSスペクトルに対するシリコンの酸化状態に対する依存性は、シリコン2pのそれ程は顕著ではないため、

実用上のプローブとしては、余り適切ではなかった事にあると思われる。シリコン2pという非常に優れたプローブが既に存在する訳であるから、あえて酸素1sを利用する必要は無い、という発想が根底にあったと思われる。

実用的な観点から見て、酸素1sを利用する事が得策ではない事は確実であるが、純粋に物質科学的観点から見て、酸素1sのXPSスペクトルの形状やピーク位置が、シリコンの酸化状態に対してどのような依存性を持つかを調査する事は興味深い課題である。一般的には、酸素1sのXPSスペクトルの形状やピーク位置の変化は、シリコンの酸化状態に対して非常に鈍感であり、ほとんど無視できる（もしくは、気に止める価値が無い）と信じられているようである。しかしながら、酸素1sのXPSスペクトルの調査を通して、逆にシリコン2pのXPSスペクトルの解釈に新しい視点を提供できる可能性も残されており、あえて調査を行う価値は少なくないと思われる。

本研究においては、酸素1sのXPSスペクトルのスペクトル形状やピーク位置に対する、シリコンの酸化状態の依存性を調査した結果について報告する。結果を要約すると、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置は、シリコンの酸化状態に依存して変化する事が観察された。すなわち、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置は、試料内部に含まれる酸素濃度（試料に含まれる酸素濃度の巨視的な平均値）に依存して、変化する事が確認された。このシフトの原因については、現在も検討中であり、我々も確実な解答は持っていない。定性的な傾向を述べると、酸素濃度が減少するに従って、束縛エネルギーの値が低エネルギー側にシフトするような変化を示している。但し、最高濃度の酸素濃度を持つ試料（すなわちSiO₂）に対しては、束縛エネルギーの値は、従来に文献で報告されているSiO₂の酸素1sの束縛エネルギーの値に一致している。またシフト量を定量的に述べると、組成がSiO_{0.8}である試料で観察された束縛エネルギー

の値は約532.5eVであった。これはSiO₂に対して観察された束縛エネルギーの値（約533.5eV）と比較して、約1eV程度も低い。このような現象が観察される要因として、直ちに単純に思い浮かぶ機構は、以下の2種類である。すなわち、

(i) シリコン酸化物の本質的な物性として、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置が変化を起こす、もしくは(ii) チャージアップ、である。

シリコン酸化物としてSiO₂が最も安定な物質である事を考えれば、酸素濃度が減少するに従って物質は不安定な状態に移行すると予想されるので、結果として束縛エネルギーの値が低エネルギー側にシフトする事は期待される。従って、シリコン酸化物の本質的な物性として、酸素1sのXPSスペクトルのピーク位置が、酸化状態に依存して変化を起こすという機構の可能性は存在する。しかしながら、我々の見聞の範囲では、従来にそのような現象が報告された例を知らない。

次に、チャージアップが原因である可能性について検討したい。酸素濃度が減少するに従って、試料の物性は純粋なシリコンに近くなり、電氣的絶縁性は低くなると考えれば、確かに定性的に結果が説明される。但し、チャージアップと言っても、試料全体がマクロにチャージアップしている訳ではない。なぜならば、同時にシリコン2pのXPSスペクトルを観察すると、チャージアップの影響は全く観察されていないからである。しかしながら、もしチャージアップの機構を認めるとすれば、直ちに以下のような問題点が浮上してくる。すなわち、(i) 従来にSiO₂の酸素1sの束縛エネルギーの値として報告されている値には、全てチャージアップの影響があった事を認める必要がある。および、

(ii) 同時に観察されたシリコン2pのXPSスペクトル（特に、酸素と結合していると考えられているシリコンからの信号）に、チャージアップの影響が全く見られないのは何故か？。これらの中で、(i)の問題は(ii)の問題よりも深刻ではない。もし仮にそれが事実ならば、今後

はそれを素直に認めれば良いからである。但し、チャージアップの影響として、数eVの値が存在した事を認める必要があり、これは小さな値とは言い難い。

しかしながら、(ii)の問題は更に深刻である。この問題を解決するためには、以下の2種類の方法が考えられる。すなわち、(a) 酸素1sのXPSスペクトルにチャージアップの影響が見られるにもかかわらず、シリコン2pのXPSスペクトルにチャージアップの影響が全く見られない理由を、何か新規に考案する。もしくは、(b) 従来にSiO₂のシリコン2pのXPSスペクトルとして報告されている結果には、全てチャージアップの影響があった事を認める。いずれにしても、非常に解決の困難な問題であり、現時点では我々も確実な解答は持っていない。

ところで、従来にSiO₂のシリコン2pのXPSスペクトルとして報告されている結果に、全てチャージアップの影響があった事を主張する見解が、既にIwata and Ishizaka⁴⁾によって主張されている。シリコン酸化物のシリコン2pのXPSスペクトルに対する従来の標準的な解釈によると、酸素と結合していると考えられているシリコンの2pの束縛エネルギーの値は、その微視的な酸化状態 (Si¹⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺) に応じて様々な変化を起こしている事になっている²³⁾。一方でIwata and Ishizakaによると、そのような束縛エネルギーの変化は見かけ上のものであり、様々な変化しているように見える原因はチャージアップにあると主張している⁴⁾。従ってIwata and Ishizakaによると、酸素と結合していると考えられているシリコンの2pの束縛エネルギーの値は唯一種類のみであり、それは純粋なシリコンの値と比較して3.0±0.2eV低い値であると報告されている⁴⁾。

現時点においては、もしIwata and Ishizakaの主張を認めると、我々の実験結果は定量的にも矛盾無く説明できると思われる。逆にもしIwata and Ishizakaの主張を退けるならば、既に述べた様々な問題を解決しなければならない。すなわ

ち (i) 酸素1sのXPSスペクトルにチャージアップの影響が見られるにもかかわらず、シリコン2pのXPSスペクトルにチャージアップの影響が全く見られない理由を、何か新規に考案する。もしくは、(ii) 酸素1sの束縛エネルギーの値がシリコンの酸化状態に応じて変化する事を、シリコン酸化物の本質的な物性として認める、のどちらかである。現時点における我々の個人的な見解では、Iwata and Ishizakaの主張を退ける事の困難の方が、Iwata and Ishizakaの主張を認める事のそれよりも、大きいように思われる。

本研究をまとめるにあたり、普段より有益な御討論を頂いております、電子技術総合研究所の城昌利主任研究官、黒河明主任研究官、野中秀彦主任研究官、栗津浩一主任研究官、および一村信吾統括主任研究官に深く感謝致します。また本研究を進めるにあたって御援助を頂いた、矢嶋弘義部長に深く感謝致します。

参考文献

- [1] 服部健雄、シリコンの科学、UCS半導体基盤技術研究会編、第10章、第2節、第9項、pp.836~842. リアライズ社 (1996) .
- [2] G. Hollinger and F. J. Himpsel, Appl. Phys. Lett. 44, 93 (1984).
- [3] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarnoff, G. Hollinger, Phys. Rev. B38, 6084 (1988).
- [4] S. Iwata and A. Ishizaka, J. Appl. Phys. 79, 6653 (1996).