光子・電子分光法による
界面電子状態評価

岩見基弘*

1. はじめに

半導体デバイスの中には多くの金属、半導体、絶縁体の薄膜接合系が存在するため、固体界面の電子状態に関する基礎知識を得ることは、近年の機能デバイスの急速な進歩の中で必要不可欠のものとなってきている。例えば、半導体と金属とがその接合界面において、室温程度の低い温度においても合金化反応を起こすことが知られている⁽¹⁾。集積回路の高密度化がますます進む中で、このような問題は、半導体デバイスの信頼性を左右するものとなっている。

ここでは、各種の電子状態評価技術の中から、試料にフォトンを入射させ二次粒子として放出される電子を検出する手法および電子を入射させ、試料から放出されるフォトンを検出粒子として用いる手法について述べる。図1にこの二つの手法を比較して示す。ここで、用いているフォトンとは軟X線領域のものである。一般に、単結晶の母体(バルク)中では結晶構成原子は、その結晶構造を与える規則的な繰返しで配列し、その物質固有の電子状態をもつが、表面・界面では必ずしもバルク中と同じ電子状態をとるわけではなく、表面・界面特有の電子状態を示すことが多い。

2. 光電子放出(PES: Photo-electron Spectroscopy)

物性研究用の光源として最近注目されているのがシンクロ

トロン放射光(Synchrotron Radiation: SR 光)である。SR 光には次のような特徴がある⁽²⁾。①ミリ波からX線までの連続スペクトルをもつ、②光の強度が強い、③指向性がよい、④パルス発光である、⑤軌道面内に電気ベクトルをもつ偏光である、などである。SR 光を用いた物性研究ではこれらの特徴のいずれか、あるいは、その組合せ、をうまく用いている。例えば、固体表面・界面の研究においては、光の強度の強いことが、表面・界面という制約された条件のもとで、電子状態や原子配列を調べるうえで、短時間にデータを取ることができることや少量の物質からの情報の得られることなど、非常に有利な条件となっている。また、光の波長が連続可変であるから、現在興味の対象となっている元素の、あるエネルギー準位に存在する電子が光電子として放出されるときに平均自由行程を考慮して、微量物質の検出や表面・界面に感度の良い実験を行うことができる。

ここで、筆者らが用いたシンクロトロン放射光による光電子分光測定系は、東京大学物性研究所附属軌道放射物性研究施設の第二ビームライン、SOR-RING: BL-2で、光源の電子蓄積リング、分光器、分析室、試料準備室から成っており、分析室および試料準備室の真空度はそれぞれ、 10^{-9} 、 10^{-8} Paである。また、利用できるフォトン・エネルギーは4.8~20.8 aJ (30~130 eV)である⁽³⁾。

このような研究を行う際、SR 光を用いると、光電子放射に対する束縛電子の光励起断面積(cross-section: σ)の違いを使って、特定の元素に敏感な実験が可能となる。例えば、d電子を含む金属(Mと表すことにする)のM(nd)電子の14.4 aJ (90 eV)程度のフォトンに対する σ は、Si(3s, 3p)に対するそれより10倍程度大きく⁽⁴⁾、Siバルクの表面に、金属(例えば、Pd)がごく微量堆積した段階からM(nd)(今の例では、Pd(4d))信号を感度よく測定することができる。一方、あるフォトン・エネルギーではM(nd)の σ が非常に小さくなる(Cooper minimumという)現象が起こる。その場合は、Si(3s, 3p)電子について感度のよい実験が行える。さらに、フォトン・エネルギーを変化させると、試料より放射される光電子のエネルギーを変化させることができ、サンプリング深さ同調することも可能となる。

(1) 半導体-金属接合での室温界面合金化

フォトン・エネルギーが16 aJ (100 eV)前後の軟X線領域のシンクロトロン放射光を入射光として用いた光電子分光法による研究の一例として、Pd-Si(100)2×1系をとりあげてみる⁽⁵⁾。なお、Si(100)2×1清浄表面は試料準備室中での熱処理により、Pdの堆積はPd細線からの昇華法により行った。

(i) 内殻準位スペクトル

図2にSi(100)2×1清浄表面にPdを少量ずつ堆積させたときのSi(2p)内殻準位スペクトルの変化を示す。ここで、 $\theta(\text{ML})$ はPdのSi基板上への堆積量を原子層(monolayer: ML)単位で表したもので、被覆率とも呼ぶ。なお、1原子層(1 ML)はバルクSi(100)面内のSi原子数(約 6.8×10^{18} 個/ m^2)と定義している。

図2のSi(2p)内殻準位の結合エネルギー(スペクトルのピ

* 岡山大学教授; 理学部附属界面科学研究施設(〒700 岡山市津島中3-1-1)

Characterization of Interface Electron Structure by Photon-and Electron-Spectroscopies; Motohiro Iwami(Faculty of Science, Okayama University, Okayama)

Keywords: soft X-ray, synchrotron radiation, photoemission spectroscopy, soft X-ray emission spectroscopy, metal-semiconductor interface, nondestructive analysis, paradium silicide, buried interface

1994年11月26日受理

図1 PES および SXES の模式図.
(a) NiSi_2 結晶の価電子帯の全電子状態密度(XPS). (b)-(d) SXE スペクトル. (b) $\text{SiL}_{2,3}$, (c) $\text{Si-K}\beta$, (d) Ni-L_3 放射スペクトル: それぞれ, Si(s) , Si(p) , Ni(d) 電子状態密度に対応.

図2 $\text{Si}(100)2\times 1$ 表面に Pd を堆積させたときの $\text{Si}(2p)$ 光電子スペクトル. $\theta(\text{Pd})$ をパラメータに示す.

ーク位置, E_b と表す) の値の Pd 被覆率 $[\theta(\text{Pd})]$ 依存性を図 3 に示す. 図の結果から, 次のことが分かる. $\text{Si}(2p)$ の結合エネルギーは, Pd の被覆率が 1 より小さいとき, $\theta(\text{Pd}) \leq 1$ には, Pd の被覆率を変化させても変わらないが, Pd の被覆率を 1 以上になると増加し始め, それは $\theta(\text{Pd}) \sim 5$ 付近まで続く. この結果は, $\theta(\text{Pd}) = 1$ を境に半導体シリコンの表面で, その電子状態に変化の生じていることを示唆している. これは, 後に示すように半導体表面での Pd-シリサイド形成に基づくものである. $\text{Si}(2p)$ 信号に見られるもう一つの特徴は, Pd を十分厚く堆積させた場合[図 3 では $\theta(\text{Pd}) \geq 5$] には, その結合エネルギーが変化しなくなることである. これは, このような厚さまで Pd を堆積させると, 試料の表面には清浄 Si そのものとは異なる化学結合状態の Si 原子が存在することを示している. これは, この段階である安定な組成の Pd-シリサイドが試料表面に生成したことを示唆している.

次に, $\text{Si}(2p)$ スペクトルの半値幅(FWHM: full width at half maximum)の Pd 被覆率依存性を図 4 に示す. この図から, $\text{FWHM}[\text{Si}(2p)]$ は Pd の堆積直後から顕著な変化を示すことが分かる. すなわち, 図 3 の結果からは, Pd 堆積初期段階($\theta(\text{Pd}) \leq 1$)で生じていることに関しては明快な結論は引き出せなかったが, 図 4 の結果から, Pd 堆積の初期段階から Si 基板表面の電子状態に変化のあることが分かる. この $\text{FWHM}[\text{Si}(2p)]$ 値も $\theta(\text{Pd}) \geq 5$ では, 飽和値をとり, Pd の堆積量を 10 ML 程度まで大きくしても変化を示さない.

Pd 堆積初期での $\text{Si}(2p)$ スペクトルの変化を知るために, Pd が 0.5 ML 堆積したときのスペクトルから Pd 堆積前の

図3 図2の $\text{Si}(2p)$ ピーク位置, $E_b[\text{Si}(2p)]$, の $\theta(\text{Pd})$ 依存性.

図4 図2の $\text{Si}(2p)$ スペクトルの半値幅, $\text{FWHM}[\text{Si}(2p)]$, の $\theta(\text{Pd})$ 依存性.

スペクトルを差し引いたスペクトルを図2(d)に示してある。0.7の因子は、PdがSi基板上に0.5 ML堆積しているために、Si基板からの信号が減衰することを考慮したものである。これからも、Si基板上にPdを堆積した初期からSi(2p)信号に基板Siのそれとは異なる成分の現れていることが分かる。

(ii) 価電子帯スペクトル(VB-EDC)

フォトン・エネルギー($h\nu$)を12.8 aJ (80 eV)としたときの価電子帯(valence band: VB)のエネルギー分布曲線(energy distribution curve: EDC)を図5に示す。これは価電子帯の状態密度(density of state: DOS)を反映する。 $h\nu=12.8$ aJ (80 eV)としたのは、このフォトン・エネルギー付近でPd(4d)電子の光励起断面積(σ)がもっとも大きくなり、Pd堆積の初期においても、Pd信号を感度よく測定できるからである。なお、Pdを堆積したときに、Si(3s, 3p)信号を感度よく観測するには、 $h\nu=20.8$ aJ (130 eV)付近のフォトン・エネルギーを用いるとよい(Cooper minimum: Pd(4d)電子に対する σ が極小をとる)。図5から主ピークの位置がPdの堆積とともに、最初高結合エネルギー側へ、ついで低結合エネルギー側へシフトすることが読み取れる。

VB-EDCのピーク位置、 E_b の変化は単にSi基板上にPdがSiと反応することなく層状、あるいは島状に堆積しているためであるかもしれない。この可能性を確かめるために、 $\theta(\text{Pd})=0.5$ のスペクトルとSi基板からのスペクトルとの差のスペクトルを図5(e)に示してある。スペクトル(e)はPdバルクのそれとは明らかに異なっており、Pd堆積の初期から基板Si、および堆積Pdとは異なる新しい価電子状態が現れていることが結論できる。

図5 $h\nu=12.8$ aJ (80 eV) で測定した価電子帯光電子スペクトル(VB-EDC)。 $\theta(\text{Pd})$ をパラメータに示す。

VB-EDCの場合も $\theta(\text{Pd})$ が5 ML以上では E_b は一定値となる。また、その飽和値はPdバルクのそれとは明らかに異なっている。なお、Pdの被覆率が10 MLのときのスペクトルは既に報告されているPd₂Siのスペクトル⁽⁶⁾とほとんど一致する。

以上、VB-EDCの測定からも、Pd堆積初期からPd-Si反応生成物がSi基板表面上に生成していることが分かる。

(iii) 室温界面形成過程

それでは、約1原子層以下のPd原子の堆積の場合の E_b [Si(2p)] (図3), FWHM [Si(2p)] (図4), および E_b [VB-EDC] (図5) シグナルのPd原子の被覆率 $[\theta(\text{Pd})]$ に対する依存性は何を意味するのであろうか。

もし、吸着初期には堆積Pd原子と基板Siとの間に反応が起こっていないとすると、Si(2p)内殻準位の結合エネルギー、 E_b [Si(2p)], やSi(2p)信号の半値幅, FWHM [Si(2p)], には $\theta(\text{Pd}) \leq 1$ では変化が観測されないはずである。しかし、後者には図4に見られるように顕著な変化が観測されている。

また、吸着初期段階から表面に均一にPd-Si反応層が生成しているのであれば、 E_b [Si(2p)], FWHM [Pd(4d)], および E_b [VB-EDC] シグナルはPd堆積の最初からある飽和値に向かって、単調な変化を示すであろう。しかし、図3, 4, および図5の結果から明らかなように、 E_b [Si(2p)], FWHM [Pd(4d)], およびVB-EDCのピーク位置、 E_b [VB-EDC], シグナルの $\theta(\text{Pd})$ 依存性にはそのような特徴は現れていない。

したがって、堆積させたPd原子が、基板Si原子とまったく反応することなく、島(island)状、あるいは層状にSi基板上に生成する可能性は、(a) E_b [VB-EDC] シグナルの飽和値がバルクPdのそれとは明らかに異なること、(b) 前者(島状成長)については、FWHM [Si(2p)] のシグナルがPdの被覆率に対して単調な変化を示すことから、それらの可能性は否定される。

Pdの堆積の1原子層以下の段階でのPd、およびSi原子との間での化学結合の有無についてはどのようなであろうか。この問いに対して答えを与えているのが図4に示したSi(2p)シグナルのPd被覆率依存性のデータである。それらの値は $\theta(\text{Pd})=1$ に向かってPdの被覆率が増加するとともに単調に増加している。この結果は、Si原子とPd原子との間に電子のやりとりのあることを示唆している。即ち、Pd原子吸着の初期段階 $[\theta(\text{Pd}) < 1]$ において、すでにPd-Siの化学結合が生じているのである。

図3の E_b [Si(2p)]の結果から、Pdの1原子層以下の堆積段階では、Si基板表面が完全にはPd原子で覆われていないこと、しかし、図4のFWHM [Si(2p)]の結果からは、Si基板表面に基板Siとは異なる新しい化学結合状態をもつSi原子が存在していることが分かる。つまり、Pd原子の堆積初期から、基板Si表面にはなんらかのPd-Si反応生成物が存在し、Pdの被覆率約3~4 MLを境にして、試料表面がそのPd-Si反応生成物で覆われ、10 ML付近の堆積時にはPd₂Si類似のPd-Si化合物で試料表面が覆われてしまうことが以上の実験結果と議論から結論できる。

(3) 共鳴光電子放出

SR 光を用いた実験では、入射光の波長を連続的に変化させて実験を行うことができるために共鳴光電子放出という興味ある実験を行うことができる。共鳴光電子放出については、多くの報告があるが、半導体-金属接合系に应用されている例は少ない。典型例というわけではないが、筆者らによる Au-Si(111)2×1 系での結果について次に示そう⁽⁷⁾。

Au($\theta \sim 1$)-Si(111)2×1 試料において、フォトン・エネルギー($h\nu$)を 16 aJ(100 eV)の前後で変化させたときの価電子帯領域の光電子スペクトルには次のような現象がみられる。この 16 aJ 付近のフォトン・エネルギーは Si(2p)内殻電子励起のしきい値(threshold)付近のエネルギーである。フォトン・エネルギー($h\nu$)の 15.92 aJ(99.5 eV)を境に、それ以上では、光電子の結合エネルギー(E_b)=1.1 aJ(7 eV)付近のシグナル(Au(5d)の光電子に対応)に顕著な信号の増大が見られる。同様の共鳴的なシグナルの増大がバルク Si においても観測されること、および Si(LVV)オージェ信号が重畳していることを考慮し、バック・グラウンド信号を差し引くと、この信号の増大が共鳴的なものであることが分かる(図 6)。このように、Si(2p)内殻電子の励起のしきい値付近のフォトン・エネルギーの領域において、Au(5d)電子の放出が共鳴的に増加することは、 $\theta(\text{Au}) \sim 1$ の段階で、Au-Siの化学結合の生じていることを明白に示している。この事実は、Au-Si(111)2×1系における化学結合モデルを支持するものであるとされている。

3. 軟 X 線分光法：“埋もれた界面”の非破壊分析

先の 2 節では、Pd(薄膜)-Si(基板)接合界面での室温合金化現象を調べるのに、Si 清浄表面上に Pd 原子を少量ずつ堆積させながら、表面の電子状態を調べることにより、Pd(薄膜)-Si(基板)接合形成後の界面電子状態を推測する方法をとった。これは、上述のように、0.16 fJ(1 keV)以下のエネルギーをもつ電子の固体中での平均自由行程が数 nm 以下であるという事情によるものである。それでは、短時間に Pd 膜を堆積して作った Pd(薄膜)-Si(基板)接合界面をありのまま

図 6 Au($\theta=1$)-Si(基板)系での共鳴光電子放出。

に見ることはできないだろうか。これを放射軟 X 線分光法を用いて行った結果について以下に述べる。

(1) 軟 X 線分光法の特徴

価電子帯から浅い内殻準位への電子遷移に伴い放射される X 線のエネルギー・スペクトルの測定(放射軟 X 線分光法: Soft X-ray Emission Spectroscopy: SXES)から興味深い結果が得られる。一般に、価電子帯は物質を構成する元素のすべての価電子の寄与により構成されている。したがって、上述のように、d-価電子を含む金属と Si との化合物の価電子帯の光電子分光測定から、価電子帯の電子状態の詳細を議論するためには様々な工夫が必要である。ところで、フォトンの放射や吸収を伴う電子遷移に基づく手法(SXES など)では、双極子選択則のために、価電子帯の電子状態に関する情報が、試料を構成する元素と、その波動関数の対称性に分離して得ることができる⁽⁸⁾。すなわち、この SXES 法と上述の PES 法とは相補的な手法である。

また、上述のような SXE スペクトルの化学結合状態による変化と、物質を構成する原子の内殻電子の励起粒子として電子を用い、その X 線生成深さが電子エネルギーに依存することを併用することにより、この SXES 法を薄膜接合系の“埋もれた界面”の非破壊分析法として用いることもできる⁽⁹⁾。この場合、電子の X 線生成深さのエネルギー依存性を用いているため、上述のように電子の平均自由行程を利用する方法に比べ非破壊分析できる深さがずっと大きくなる。

(2) “埋もれた” Pd(薄膜)-Si(基板)界面

約 10^{-15} J(数 keV)以下のエネルギーの電子の固体中での平均自由行程は数 nm 以下であるが、一方、約 10^{-15} J(数 keV)のエネルギーをもつ電子の固体中への侵入深さ(より厳密には、X 線生成深さ)は、同じエネルギーの電子の平均自由行程よりはるかに大きい。このため、電子線励起による放射軟 X 線分光法の場合、薄膜-基板接合系の非破壊分析が、薄膜の厚さが比較的大きい場合にもそれが可能となり、いわゆる“埋もれた界面”の非破壊分析ができる。

図 7 に、入射電子のエネルギー(E_p)を変化させて、Si- $L_{2,3}$ 放射スペクトルを調べることににより、Pd(~ 10 nm)-Si(基板)試料について非破壊深さ分析を行った結果を示す⁽¹⁰⁾。このように、入射電子のエネルギーを変化させるとサンプリング深さを変えることができる。これを IEV 法(incident energy variation 法)と名付けている。 $E_p=1.6$ fJ(10 keV)では Si 基板からの信号が支配的であるが、 $E_p=0.48$ fJ(3 keV)では、そのスペクトルは Si 結晶のそれとは明らかに異なっている。これは、Pd(薄膜)と Si(基板)界面に新しい電子状態をもつ Si 原子が存在することを示唆する。この界面からの信号の由来を明らかにするために、スペクトル合成を行い測定スペクトルとの比較を試みた。図 8(a)は $E_p=0.48$ fJ(3 keV)で測定したときのバルク Si、および Pd₂Si からの Si- $L_{2,3}$ スペクトルを 1:1 の比で合成したスペクトルである。同図(b)に図 7(c)の Pd(薄膜)-Si(基板)試料の $E_p=0.48$ fJ(3 keV)での測定スペクトルを比較のために示して

図7 Pd(～10 nm)-Si(基板)試料からの Si-L_{2,3} 放射領域の放射軟 X 線スペクトル. 入射電子エネルギー, E_p をパラメータに示す.

図8 合成スペクトル(a)と測定スペクトル(b)の比較. (a)は Si:Pd₂Si=1:1 としたときのもの. (b)は図7の $E_p=0.48$ fJ (3 keV) でのもの.

ある. 図8(a)のスペクトルは同図(b)のスペクトルをよく再現しているといえる. なお, Pd-Si 系の相平衡状態図にあるいま一つの化合物 PdSi が界面にできていると想定したものでは, 合成スペクトルで観測スペクトルを再現することはできない. この結果から, 室温で比較的厚い Pd 膜を堆積した Pd(薄膜)-Si(基板)接合においても, その界面に Pd₂Si 層の生成していることが分かる. また, その Pd₂Si 層の厚さは数 nm あるいはそれ以下であると見積もられる.

同様の非破壊深さ分析が, 軟 X 線の励起源である電子線の試料表面に対する入射角度を変える (IAV, incident angle variation, 法) ことによっても行える⁽¹¹⁾.

軟 X 線分光法は, 本節の初めにも述べたように, 価電子帯の電子状態を調べることができる方法であり, そのような観点からも興味ある結果が得られている. 例えば, 導電性がよく, Si 基板上にエピタキシャル成長するために注目されている NiSi₂ の価電子帯構造の SXES 測定からフェルミ準位付近での, Si(s) 電子の重要な寄与が初めて報告されている⁽¹²⁾.

本研究は, 岡山大学理学部・附属界面科学研究施設・薄膜物性学部門の教官, 大学院生, および参考文献の中のいくつかの筆者と連名の方々の協力により行われた. また, SR 実験は東京大学物性研究所・附属軌道放射物性研究施設の教職員の協力による. なお, 研究の一部は文部省・科学研究費補助金 #0555191 の補助を受けて行った.

文 献

- (1) 岩見基弘, 平木昭夫: 日本金属学会会報, **19**(1980), 333.

- (2) G. Margaritondo: *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, (1988).
 (3) 石井武比古: SR 科学技術情報, **2**(1992), 48.
 (4) J. J. Yeh and I. Lindau: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**(1985), 1.
 (5) S. Kawamoto, K. Saitoh, M. Hirai, M. Kusaka and M. Iwami: *Surf. Sci.*, **287/288**(1993), 151.
 (6) A. Franciosi and J. H. Weaver: *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3554.
 (7) M. Iwami, M. Kubota, T. Koyama, H. Tochihiro and Y. Murata: *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1047.
 (8) L. I. Schiff: *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, (1968), p. 316.
 (9) M. Iwami, M. Hirai, M. Kusaka, M. Kubota, S. Yamamoto, H. Nakamura, H. Watabe, M. Kawai and H. Soejima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 1353.
 (10) 川本 聡, 平井正明, 日下征彦, 岩見基弘, 中村初夫, 渡部宏邦: *表面科学*, **14**(1993), 170.
 (11) S. Yamauchi, M. Hirai, M. Kusaka, H. Nakamura, M. Iwami and H. Watabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), 395.
 (12) H. Nakamura, M. Iwami, M. Hirai, M. Kusaka, F. Akao and H. Watabe: *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12092.

略 号

- PES: photoelectron spectroscopy, 光電子分光.
 SR: synchrotron radiation, シンクロトロン放射光.
 FWHM: full width at half maximum, 半値幅.
 VB: valence band, 価電子帯.
 EDC: energy distribution curve, エネルギー分布曲線.
 DOS: density of states, 状態密度.
 SXES: soft X-ray emission spectroscopy, 放射軟 X 線分光法.
 IEV 法: incident energy variation, 入射エネルギー変化法.
 IAV 法: incident angle variation, 入射角度変化法.