

氏 名 垣内拓大

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1139 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による酸化シリ
コン超薄膜および酸化チタン表面の局所価電子状態の研究

論文審査委員	主査	教授	柳下 明
		教授	那須 奎一郎
		准教授	小野 寛太
		准教授	雨宮 健太
		准教授	間瀬 一彦
		教授	吉信 淳(東京大学)

論文内容の要旨

基板表面上に作製された数原子層程度の厚みの超薄膜は、固体内部（バルク）とは異なる構造、電子状態、物性、反応性を示すことから近年活発に研究されている。特に、超薄膜の価電子状態は、その物性や反応性を支配し、種々のデバイス機能の発現にも深く関わっていることから、基礎科学としても応用研究面からも広く注目を集めている。しかしながら、従来の電子分光法では超薄膜表面および超薄膜と基盤の界面の局所価電子状態のみを選別して測定することはできなかった。そこで筆者は博士後期課程において、非常に表面敏感で、特定の化学状態にある原子サイトからの光電子放出に由来するオージェ電子のみを選択的に測定できるオージェ電子-光電子コインシデンス分光法（Auger-photoelectron coincidence spectroscopy : APECS）を用いて、酸化シリコン超薄膜（ SiO_2/Si ）と酸化チタン（ $\text{TiO}_2(110)$ ）表面の局所価電子状態の研究を行ったので、本論文において報告する。

まず、オージェ電子-光電子コインシデンス分光（APECS）と電子-イオンコインシデンス（EICO）分光を1台で行うことができる電子-電子-イオンコインシデンス（EEICO）分光装置の改良と性能評価を行った。EEICO分光器は同軸対称鏡型電子エネルギー分析器（ASMA）、円筒鏡型電子エネルギー分析器（CMA）、および飛行時間型イオン質量分析器から構成される。筆者は、ASMAとCMAのピンホールを最適化するとともに、試料表面上の軟X線放射光のスポットサイズを絞り、さらにEEICO分光器の位置を最適化することで、ASMAの分解能を $E/\Delta E \sim 80$ 、CMAの分解能を $E/\Delta E \sim 20$ まで改善した。さらに本装置を用いて $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 清浄表面の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si-2p}$ APECSの高分解能測定、凝縮 H_2O の $4a_1 \leftarrow \text{O } 1s$ 共鳴（励起光エネルギー 532.9eV ）におけるO共鳴オージェ電子- H^+ 光イオンEICOの高分解能測定に成功した。EEICO装置の高分解能化により、高分解能APECS、EICOを効率よく測定することが可能となった。

第2の研究として、APECSによる SiO_2 超薄膜表面と SiO_2/Si 界面の局所価電子状態研究を行った。超高真空槽中にて $\text{Si}(100)-2 \times 1$ 清浄表面、 $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 清浄表面を熱酸化にて SiO_2 超薄膜（ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ ）を作製し、EEICO分光装置を用いて $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECS（ $n=0, 1, 2, 3, 4$ ）を測定した。その結果、 Si^{n+} の酸化数が増大すると $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-2p}$ APECSのピーク位置が低運動エネルギー側にシフトすることを見出した。この結果は、 Si^{n+} の酸化数が増大するにつれて価電子帯の結合エネルギーが増大することを示している。また本成果は、 Si^{1+} 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} の Si LVV オージェスペクトルを測定した初めての例であり、標準データとしてオージェ電子分光、走査型オージェ顕微鏡による表面分析に役立つ。

次いで、膜厚 13 \AA 、 2.8 \AA 、 1.7 \AA 、 1.5 \AA の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜（ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 1層の厚み： $\sim 1.37 \text{ \AA}$ ）、 4.1 \AA 、 3.4 \AA 、 1.5 \AA の $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 超薄膜（ $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 1層の厚み： $\sim 1.57 \text{ \AA}$ ）の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-2p}$ APECSの測定を行った。その結果、膜厚1層の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 超薄膜の価電子帯上端位置（valence band maximum、VBM）は、膜厚9層以上の $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 薄膜の最表面1～2層近傍のVBMよりもフェルミ準位側に $\sim 1.5 \text{ eV}$ 程度シフトし、

SiO₂/Si(111)超薄膜の場合は、~2 eV 程度シフトすることがわかった。これら SiO₂/Si(100) と SiO₂/Si(111)の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の比較から、1 原子層 (~1.5 Å) の SiO₂/Si 超薄膜における VBM のシフトは、SiO₂/Si の界面構造に由来することが明らかとなった。また、2 原子層 (2.8 Å) の SiO₂/Si(100)超薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS より、初期酸化過程で界面から脱離する Si、SiO は、SiO₂ 膜中に残留することで VBM を 0.5 eV 程度フェルミ準位側へシフトさせることが分かった。これらの成果は、厚さ 10 Å 未満の超薄膜の局所電子状態の研究という基礎科学研究分野に貢献するとともに、シリコン半導体デバイス産業に対してリーク電流の少ないゲート酸化膜の作製法の指針を与える。

第 3 の研究として、APECS による TiO₂(110)1×1 清浄表面とその欠陥表面の局所価電子状態の研究を行った。TiO₂(110)1×1 清浄表面の Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 光電子放出に由来した Ti⁴⁺ L₂M₁M₂₃, L₂M₂₃M₂₃, L₂M₂₃V オージェ電子スペクトル、および Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 光電子放出に由来した Ti⁴⁺ L₃M₁M₂₃, L₃M₂₃M₂₃, L₃M₂₃V オージェ電子スペクトルを選択的に測定し、非常に早い Ti L₂L₃V Coster-Kronig (CK) 遷移が起きていることを示す結果を得た。また、TiO₂(110)欠陥表面(酸素原子が脱離し、Ti³⁺、Ti²⁺が生じた表面)の通常のオージェ電子スペクトル (Singles Auger electron spectrum, Singles AES) は、TiO₂(110)1×1 清浄表面の Singles AES よりも低運動エネルギー側にシフトすることが分かった。この原因を明らかにするため、TiO₂(110)欠陥表面の Ti³⁺ 2p_{3/2} 光電子放出に由来した Ti³⁺ L₃M₁M₂₃, L₃M₂₃M₂₃, L₃M₂₃V オージェ電子スペクトルを選択的に測定した。すると、Ti³⁺ L₃M₁M₂₃, L₃M₂₃M₂₃, L₃M₂₃V オージェ電子スペクトルは、TiO₂(110)1×1 清浄表面の Ti⁴⁺ L₃M₁M₂₃-L₃M₂₃M₂₃-L₃M₂₃V オージェ電子スペクトルとほぼ同じ構造を示した。これは、Ti³⁺ L₃M₁M₂₃, L₃M₂₃M₂₃, L₃M₂₃V オージェ電子成分が TiO₂(110)欠陥表面の Singles AES のシフトに寄与していないことを示している。そこで、TiO₂(110)欠陥表面の Singles AES のシフトは、Ti³⁺ 2p_{1/2} サイトに生じた内殻正孔が、より高い確率で Ti L₂L₃V CK 遷移が起こる Ti³⁺ L₂L₃V Giant CK 遷移によって緩和され、これにより生じた Ti³⁺ 2p_{3/2} 準位の正孔がオージェ過程をによって緩和されることで、3 正孔以上の多正孔終状態を反映した Ti³⁺ L₃M₁M₂₃, L₃M₂₃M₂₃, L₃M₂₃V オージェ電子ピークをつくるためと結論した。一般に、金属 Ti の Ti 2p_{1/2} 内殻正孔は、内殻正孔近傍の Ti d 電子密度が高いために、ほとんどが Ti L₂L₃V Giant CK 遷移によって緩和することが知られている。そこで、Ti L₂L₃V CK 遷移確率は内殻励起サイト近傍の Ti d 電子密度を反映すると考えられる。本結果は Ti³⁺ サイト近傍における Ti d 電子密度が、Ti⁴⁺ サイト近傍における Ti d 電子密度より大きいことを示唆している。

本博士論文は「序論」と「総括」の章を含めて全7章から成るものである。本審査委員会では、垣内君のオリジナルワークである第4章「オージェー光電子コインシデンス分光および電子-電子コインシデンス分光が可能な電子-電子コインシデンス分光装置の開発と性能評価」、第5章「SiO₂/Si(100)超薄膜および SiO₂/Si(111) 超薄膜の局所価電子状態の研究」、第6章「TiO₂(110)清浄表面と欠陥表面の局所価電子状態の研究」を重点的に審査した。

第5章および第6章の表面科学の成果に繋がる、世界に前例が無く独創的が極めて高い、電子-電子コインシデンス分光装置の開発研究では、実験装置の改良および性能評価実験において垣内君の寄与が不可欠であったことが認められた。ここで開発された電子-電子コインシデンスの機能を駆使して二つの研究課題が遂行された。

ひとつは、Si2p 光電子と Si L23-VV オージェ電子との同時計測による「SiO₂/Si(100)超薄膜および SiO₂/Si(111) 超薄膜の局所価電子状態の研究」である。垣内君は、Si2p 光電子のケミカルシフトを分離した Si2p 光電子と L23-VV オージェ電子との同時計測により、SiO₂/Si(111) 超薄膜の中の Si 原子の電荷毎 (Siⁿ⁺; n=0,1,2,3,4) に Si L23-VV オージェ電子スペクトルを測定することに成功した。そして、Si 原子の電荷数の増大に伴い、同時計測されたオージェ電子スペクトルのピークが低エネルギーにシフトすることを発見した。そして、このシフトは Si 原子の電荷数の増大に伴い valence band maximum (VBM) が深くなることによるものと理解した。この解釈をベースとして、SiO₂/Si(100)超薄膜および SiO₂/Si(111) 超薄膜の局所価電子状態について以下のことを明らかにした。1) 膜厚 1~2 層の SiO₂/Si(100)超薄膜の VBM は、膜厚 4 層以上の SiO₂/Si(100)薄膜の最表面 1~2 層近傍の VBM よりもフェルミ準位側に約 1.5eV シフトすること。2) 基板を Si(111) に変えると、そのシフトは約 2.5eV に増大すること。3) SiO₂/Si(100)および SiO₂/Si(111) に対する Si4+2p 光電子と同時計測した Si L23-VV オージェ電子スペクトルの比較から、1~2 原子層の SiO₂/Si 超薄膜における VBM のシフトはそれらの界面構造の違いに由来すること。4) 0.8nm の SiO₂/Si(100)超薄膜に対する Si4+2p 光電子と同時計測した Si L23-VV オージェ電子スペクトルから、初期酸化過程で界面から脱離する Si や SiO が SiO₂ の中に残ることにより、SiO₂ の VBM は約 0.5eV フェルミ準位側にシフトすること。

もうひとつは、光電子とオージェ電子との同時計測による「TiO₂(110)清浄表面と欠陥表面の局所価電子状態の研究」である。ここでは、TiO₂(110)欠陥表面の L-MM+L-MV オージェ電子スペクトルが TiO₂(110)1x1 清浄表面のそれよりも低エネルギー側にシフトすることを発見した。このシフトの原因は、TiO₂(110)欠陥表面の Ti³⁺サイトの 2p_{1/2} 空孔が L2-L3V 遷移の Coster-Kronig 過程で崩壊し、そこで生成された 2p_{1/3} 空孔が L3-MM+L3-MV 遷移のオージェ過程で最終的に 3 個の空孔を持つ価電子帯に緩和することによると解釈した。そして、Ti³⁺サイト近傍の価電子帯おいは Ti 3d の電子密度が Ti⁴⁺サイト近傍のそれよりも大きいという結論を導いた。

第5章と第6章は、独創性が極めて高い「電子-電子コインシデンス分光装置」の性能を最大限に使った、世界初めての局所電子状態の研究成果であり、表面科学における学問的な価値は高い。よって、本博士論文は学位授与に値するものと判断し、論文審査は合格とした。