

課題番号 : 2021A-E16  
利用課題名 (日本語) : 超音速酸素分子線の運動エネルギーに依存して変化する HfSi<sub>4</sub>/Si(111)表面層酸化の観測  
Program Title (English) : Oxidation of Hf tetra-silicide monolayer on Si(111) substrate depending on translation energies of supersonic O<sub>2</sub> molecular beams  
利用者名 (日本語) : 垣内拓大<sup>1)</sup>, 穴井亮太<sup>1)</sup>, 佐伯大殊<sup>1)</sup>, 津田泰孝<sup>1)</sup>, 吉越章隆<sup>2)</sup>  
Username (English) : T. Kakiuchi<sup>1)</sup>, R. Anai<sup>1)</sup>, T. Saiki<sup>1)</sup>, Y. Tsuda<sup>2)</sup>, A. Yoshigoe<sup>2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 愛媛大学理学部化学科, 2) 日本原子力研究開発機構  
Affiliation (English) : 1) Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2) Japan Atomic Energy Agency

キーワード : Si 半導体、高誘電率材料、表面界面酸化、軟 X 線光電子分光、表面反応

### 1. 概要 (Summary)

二酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>) は、半導体デバイス開発における SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜に代わる次世代材料として高い注目を集めている [1]。ゲート絶縁膜の膜厚は、従来より、半導体デバイスの極小化・薄膜化の開発指針である。そこで、Si 基板上に作製されたハフニウム (Hf) 薄膜の精密な表面界面化学状態分析と各元素の酸化の理解は、HfO<sub>2</sub> 製膜における表面界面構造制御で重要視されるだけでなく、持続的開発の現実的指標となる。

本研究では、超高真空中で単層の HfSi<sub>4</sub>/Si 超薄膜試料を作製し、異なる並進エネルギー ( $E_t$ ) を持った酸素 (O<sub>2</sub>) 分子曝露・分子線照射した直後の表面界面酸化状態を放射光光電子分光法 (SR-XPS) で追跡することを目標とした。 $E_t$  に依存して酸化の進行に違いが観測されれば、酸化に必要な活性化エネルギー ( $E_a$ ) を十分に超えて起こる表面界面酸化の反応ダイナミクスを議論できる。

### 2. 実験 (方法) (Experimental)

実験は、放射光施設 SPring-8 の BL23SU 表面化学実験ステーション (SUREAC2000) にて行った [2]。励起エネルギー ( $h\nu$ ) は、Hf 4*f*<sub>7/2, 7/2</sub>、Si 2*p*<sub>1/2, 3/2</sub>、および O 1*s* の内殻準位を一度にイオン化励起できる 690 eV に設定した。[Au 4*f*<sub>7/2</sub> 光電子ピーク (Binding energy = 84.0 eV) で補正]

Si(111)清浄表面は、 $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下に保たれた超高真空中に導入し、輻射加熱法によって Si 基板表面を 1100°C まで加熱、ゆっくりと室温 30°C まで冷却することで作製した。加熱温度は大気側から放射温度計を用いて計測した。低速電子回折 (LEED) 法によ

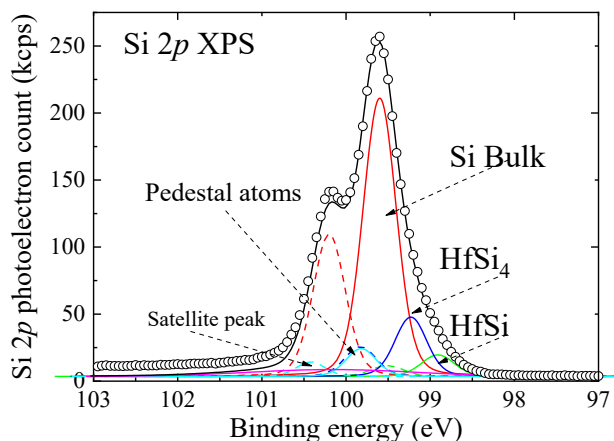
て表面構造を観測すると、7×7 構造の明瞭な回折パターンを確認することができた (以下、Si(111)-7×7 と表記)。また、Si(111)-7×7 の XPS には、酸素汚染はほとんどないものの、本実験には影響ない程度の極僅かな炭素汚染があった。

Hf 薄膜は、電子線加熱型金属蒸着源装置 (AEV-11、AVC 社製) を用いて棒状 Hf (ニラコ社、99.9%) を加熱して蒸生させ、Si(111)-7×7 面上に堆積させることで作製した。Hf の蒸着は  $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-1}$  Å/min. で行い、0.5 原子層 (ML, 1 ML  $\approx 2.4$  Å) 蒸着した。この試料表面界面の化学状態は、SR-XPS にて観測し、評価した。得られた光電子スペクトルの成分分離は、Voigt 関数によって行った。

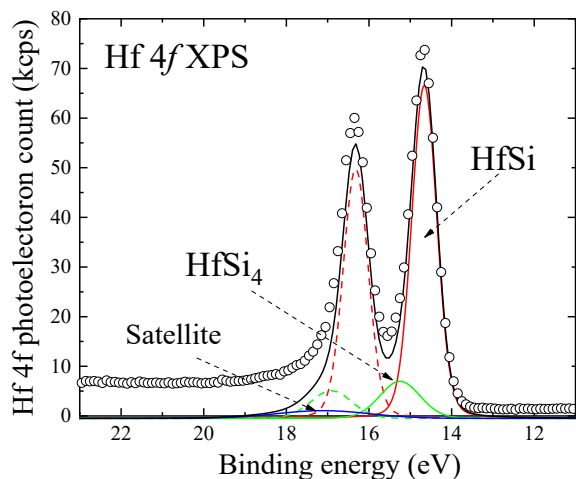
試料の酸化は、2つの異なる方法で行った。1つは、超高真空槽内に超高純度 (99.999995%) の熱酸素を曝露する方法で、熱酸素の  $E_t$  は、気体の状態方程式より 0.03 eV と算出した。もう一つは、室温の酸素噴出ノズルから酸素分子を He ガスで 10% に混合希釈して断熱膨張を利用して発生させた超音速酸素分子線 (SOMB) を照射する方法である。今回の実験における SOMB の  $E_t$  は 0.39 eV と見積もった。各方法による酸素分子の照射数は、入射頻度の式より見積もった。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig. 1 は、Si(111)-7×7 上に Hf を 0.5 原子層程度堆積させた後に得られた Si 2*p*<sub>1/2, 3/2</sub> 光電子スペクトルとその成分分離の結果である。Si 基板に由来するバルク成分の低結合エネルギー [ $BE(\text{Si } 2p_{3/2}^{\text{Bulk}}) = 99.6$  eV] 側に新たに 2つの表面界面成分が形成されたことを確認することができた。これは電気陰制度  $\chi$  の違い ( $\chi_{\text{Si}} : 1.9$ ,  $\chi_{\text{Hf}} : 1.3$ ) により Si 原子に Hf 原子が結合して形成したシリ



**Fig. 1** Si  $2p_{1/2, 3/2}$  core level photoelectron spectrum obtained from an ultrathin Hf/Si(111) film with the thickness of 0.5 ML.

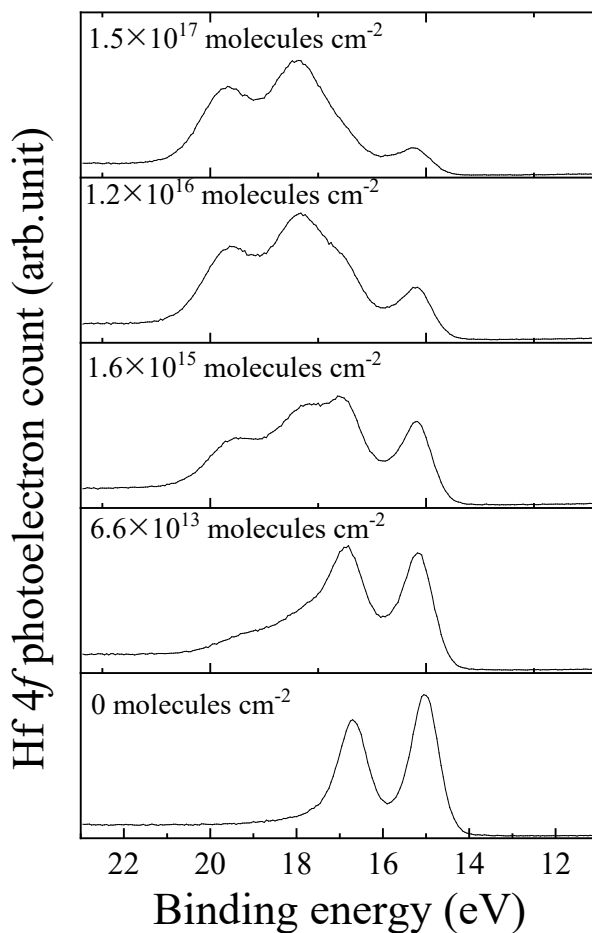


**Fig. 2** Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  core level photoelectron spectrum obtained from an ultrathin Hf/Si(111) film with the thickness of 0.5 ML.

サイド成分と考えられる。これまでの研究成果より、その化学状態は Hf テトラシリサイド (HfSi<sub>4</sub>, Chemical shift  $\approx -0.37$  eV)、Hf モノシリサイド (HfSi, Chemical shift  $\approx -0.70$  eV) 成分と帰属できる [3]。また、これまで報告してきた、Hf の膜厚が 2、6 原子層の結果で観測された金属 Hf 層中に拡散した Si 成分は確認できなかった。また、Fig. 2 には、同試料から得られた Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  光電子スペクトルとその成分分離の結果である。新たに現れた 2 つの成分は、同じく電気陰制度の関係より低 BE 側より HfSi (Chemical shift\*  $\approx +0.38$  eV)、HfSi<sub>4</sub> (Chemical shift\*  $\approx +0.95$  eV) 成分と帰属できる (\*金属 Hf の BE = 14.3 eV を

基準とした [4])。Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  光電子スペクトルにも金属 Hf 成分に由来するピークは観測されなかった。また、この試料には、表面に吸着した酸素種に由来する成分は観測されなかった。以上より、今回の実験で準備した試料は、表面に 2 つのシリサイド成分 (HfSi<sub>4</sub>、HfSi) が形成している事が分った。しかし、Si  $2p$  と Hf  $4f$  光電子スペクトルで、各ピーク強度に逆転がみられており、電気陰性度からの帰属をよく検討する必要もある。一方、今回の実験では、当初の目的であった HfSi<sub>4</sub> 成分のみが存在する表面を作製することはできなかった。しかし、新たに表面金属 Hf 成分のない Hf シリサイドの酸化活性を評価することができる。

Fig. 3 には、今回作製した 0.5 ML の Hf/Si(111) に熱酸素分子を曝露した後に得られた結果を示す。これまでの成果より、金属 Hf 層が存在しない系では HfSi と HfSi<sub>4</sub>



**Fig. 3** Sequence of Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  core level photoelectron spectra obtained after being exposed an ultrathin Hf/Si(111) film (0.5 ML) to

は、熱酸素分子曝露に対して低い活性を示すと考えていたが、十分に酸化が進行する様子を観測することが確認できた。しかし、熱酸素曝露では、Fig. 3 最上段の酸化以上に Hf シリサイド成分の酸化を進行させることはできなかった。

Fig. 4 には、熱酸素分子曝露と SOMB 照射による酸化の状態を比較した Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  光電子スペクトルの結果を示す。スペクトルの低  $BE$  (14-16.5 eV) 側の構造変化より、SOMB 照射によって熱酸素曝露よりも Hf の酸化が進行していることが分かる。熱酸素曝露では  $1.5 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  まで曝露すると酸化の進行は見られなくなったが、SOMB 照射では  $3.3 \times 10^{18}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  まで曝露しても持続的酸化の進行が確認できた。また、スペクトルの高  $BE$  (16.5-22 eV) 側の酸化に由来するスペクトル構造にはほとんど違いが見られなかった。これは、酸素分子の  $E_t$  に依存した Hf の酸化状態の違いではなく、 $E_t$  が酸化の進行にのみ影響していることを示唆している。 $E_t$  に依存して酸化の進行に違いがみられたのは、化学状態に敏感な

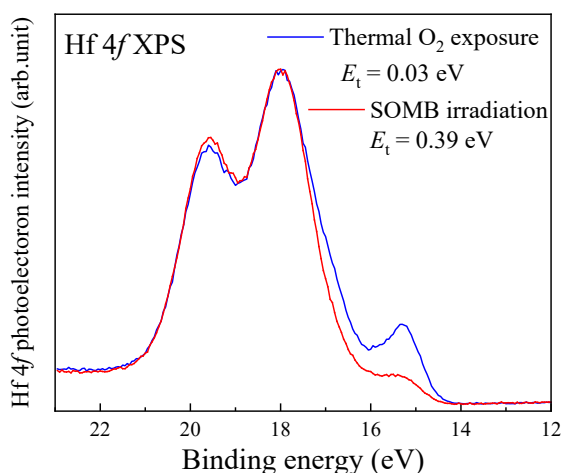


Fig. 4 Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  core level photoelectron spectra obtained after exposure to thermal  $\text{O}_2$  molecules of  $1.5 \times 10^{17}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  (blue line) or irradiation to SOMB of  $3.3 \times 10^{18}$  molecules  $\text{cm}^{-2}$  (red line).

のではなく深さ方向に対して酸化活性が異なると考えられる。これは、試料の酸化が Layer-by-Layer モードで進行していることを示唆している。

#### 参考文献

- [1] A. Kingon *et al.*, Nature **406** (2000) 1032-1038.
- [2] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 642-645.
- [3] T. Kakiuchi *et al.*, Surf. Sci. **701** (2020) 121691 (8 pages).
- [4] S. Suzer *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **21** (2003) 106-109.

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### 4-1. 今後の課題

現在はデータ整理と一部の測定結果の解析しか進んでいない。今後は、Fig. 3, 4 の結果に加え、実験で得られた Si 2p、O 1s 光電子スペクトルの成分分離解析を行うことで、より詳細な Hf シリサイド種の酸化メカニズムを考察する。

##### 4-2. 謝辞

本研究は科研費基盤研究 (C) (JP21K04882) の助成によって行われました。また、本研究の実施に際して日本原子力研究開発機構物質科学研究センター放射光エネルギー材料研究ディビジョンアクチノイド化学研究グループ特定課題推進員坂本徹哉様に大変なご支援を頂きました。心よりお礼申し上げます。