

課題番号 :2021B-E18  
利用課題名 (日本語) :N<sub>2</sub>分子曝露 /分子線線照射による  
Hf/Si(111)超薄膜の表面界面窒化反応ダイナミクスの観測  
Program Title (English) :Nitriding reaction at surface and interface of hafnium adsorbed Si(111) surface by using nitrogen molecule exposure/supersonic nitrogen molecular beam  
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>2)</sup>, 坂本徹哉<sup>2)</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>, T. Sakamoto<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、窒化反応、超音速分子線

### 1. 概要 (Summary)

金属ハフニウム (Hf) の窒化物 (ここでは HfN と表記) は、Si 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高誘電率 (high-*k*) 材料として注目されている。その理由は、これらがゲート絶縁膜として (1) 十分なバンドギャップ (~4 - 5 eV)、(2) 高い誘電定数、(3) Si 基板界面での化学的安定性を持つためである。さらに、同じく次世代 high-*k* 材料として注目される二酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>) と比較してより高温での熱安定性が期待されている。本研究では、Hf が吸着した Si(111) 表面 [Hf-Si(111) と表記] へ超音速窒素分子線 (Supersonic nitrogen molecular beam, SNMB) を照射した後の表面窒化反応ダイナミクスについて放射光光電子分光を用いた精密化学状態分析によって観測した。

結合解離エネルギーの大きい N<sub>2</sub> 分子を清浄 Si 基板上に曝露しても、N<sub>2</sub> 分子の吸着や窒化反応はほとんど起こらない。一方、Si 基板上に金属 Hf (Hf/Si) 薄膜を作製し、窒素分子 (N<sub>2</sub>) が表面に接近すると、N<sub>2</sub> が表面にトラップされている間に Hf 薄膜からの電子移動によって分子性吸着状態を経て解離し、表面 HfN・界面 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を形成することが考えられる。さらに、高い並進運動エネルギー (*E<sub>k</sub>*) を持った SNMB を照射することで、直接解離吸着の誘起や表面界面の化学状態を選別した反応障壁高さを検討することもでき得る。しかしながら、これまで表面活性の高い Hf/Si 超薄膜表面を作製・維持することが困難であったことから、このような HfN 膜形成に至るまでの詳細な反応ダイナミクスを解明した例はない。本研究は、学術的重要性だけでなく既に得られた酸化ダイナミクスの

結果 [1] と比較することで、それぞれの優れた特性を活かした high-*k*/Si デバイス作製の開発指針を得ることを期待している。

### 2. 実験(目的,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) を利用して行った [2]。励起エネルギー (*hν*) は、Hf 4*f*<sub>5/2,7/2</sub>、Si 2*p*<sub>1/2,3/2</sub>、N 1*s* 内殻準位と価電子帯を一度にイオン化励起できる 690 eV に設定した。*hν* は、Au 4*f*<sub>7/2</sub> 光電子ピーク [Binding energy (*BE*) = 84.0 eV] で補正した。

Si(111) 清浄表面はクリーンルームにて化学洗浄後、 $3.8 \times 10^{-8}$  Pa に保たれた超高真空内に導入し、輻射加熱法によって Si 基板表面を約 1,000°C まで加熱 (3 分を 3 回)、ゆっくりと室温 30°C 付近まで冷却することで作製した。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) 法によっ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が現れた (以下、Si(111)-7×7 面と表記)。また、Si(111)-7×7 清浄表面の XPS には、炭素および酸素による汚染は XPS での検出限界以下であった。

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%) を加熱して蒸気を発生させ、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、おおよそ 2 原子層 (ML, 1 ML ≈ 2.4 Å) を目安に蒸着した。この蒸着による試料表面界面の化学状態を SR-XPS にて観測した。得られた光電子スペクトルは、Voigt 関数によって成分分離を行った。

試料に曝露した SNMB は、BL23SU に常設された超音速分子線発生装置を用いて発生させた。本研究における  $E_t$  は、 $N_2$  の解離吸着の確率が低いと想定して最大の 1.98 eV とした。この時、 $N_2$  分子と He の混合比を 1/199、分子線ノズルの温度は 1,127°C とした。また、窒化反応における金属 Hf 膜の効果を考察するため Si(111)-7×7 清浄表面にも SNMB 照射実験をおこなった。

さらに、SNMB 照射によって表面の窒化反応が飽和した試料[HfN-Si(111)]を 150 から 943°C まで段階的に加熱することで、HfN の化学状態変化を光電子スペクトル測定によって観測した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig. 1 は、SNMB 照射前の Hf-Si(111) から得られた Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  光電子スペクトルと Voigt 関数によるフィッティング結果である。 $BE = 14.3$  eV には表面の金属 Hf 堆積膜に由来するピークが観測できた [3]。この試料に SNMB を断続的に照射して得られた N 1s 光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。SNMB 照射による窒素分子の数が增加するに従って N 1s ピーク強度が増大していることが分かる。一方で、対照実験における Si(111)-7×7 清浄表面では、照射する  $N_2$  分子の数を  $1.59 \times 10^{19}$  個の 3 倍照射しても N 1s 光電子ピークは観測されなかった。これらの結果は、表面窒化反応が金属 Hf 層近傍で起こっていることを示している。

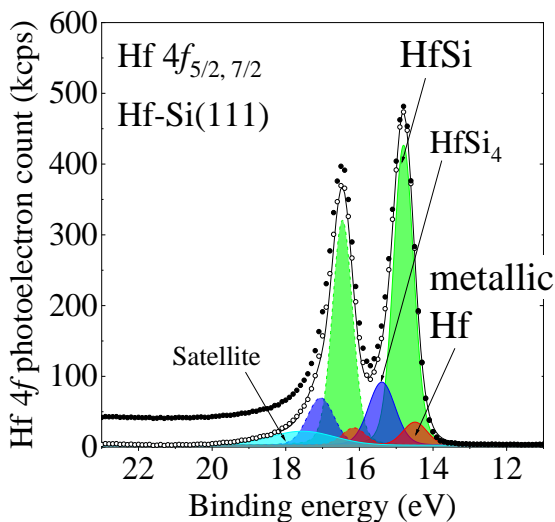


Fig. 1. Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  photoelectron spectrum obtained from Hf-Si(111) surface with a Hf

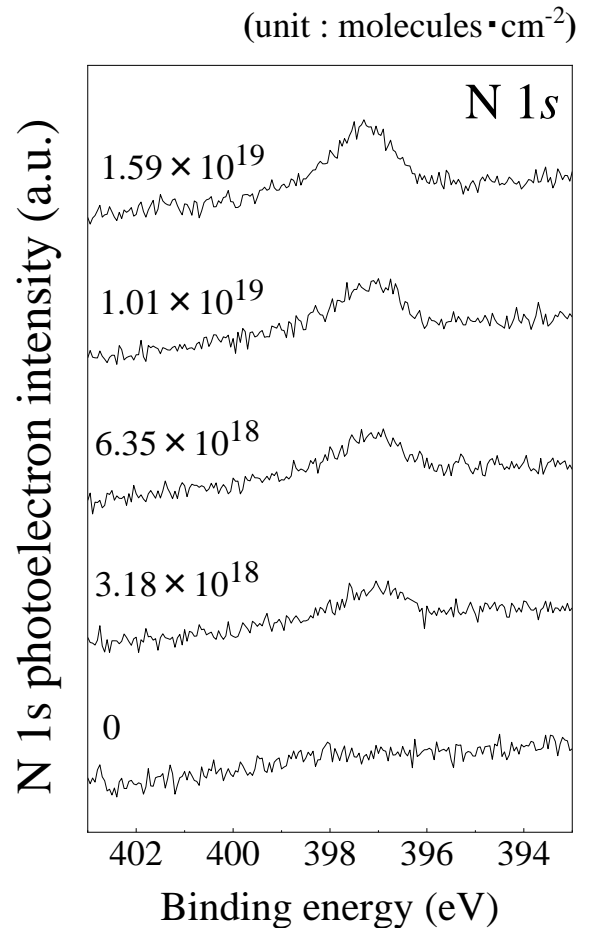


Fig. 2. N 1s photoelectron spectra obtained from Hf-Si(111) surface following the SNMB irradiations. The number of the impinging  $N_2$  molecules (molecules/cm<sup>2</sup>) is given in the figure.

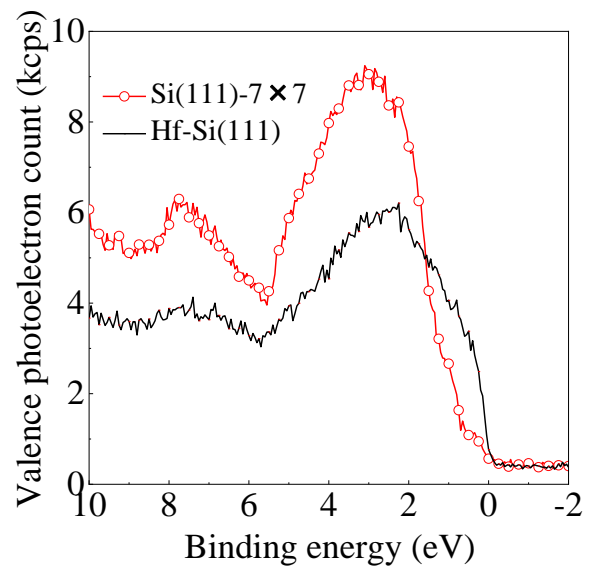
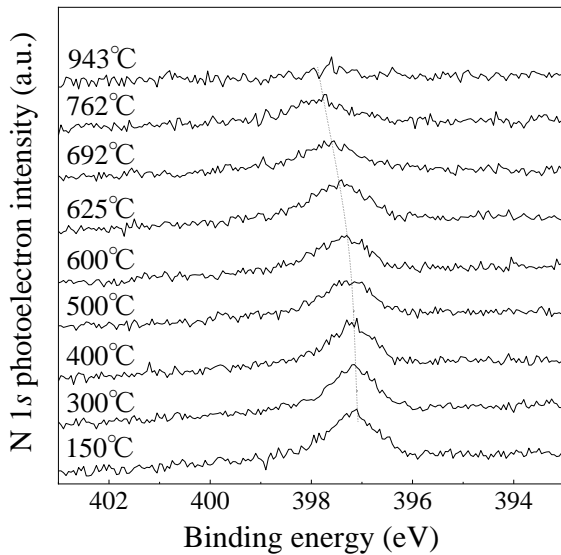


Fig. 3. Valence photoelectron spectra obtained from clean Si(111)-7×7 (red solid line with open circles) and Hf-Si(111) surfaces (black solid line).



**Fig. 4.** N 1s photoelectron spectrum obtained from the Hf-Si(111) surface following the annealing. The annealing temperature is given in the figure.

Fig. 3 には、SNMB 照射前の Si(111)-7×7 清浄表面と Hf-Si(111)の価電子帯領域の光電子スペクトルを示した。Hf が表面に吸着することによって 0 eV 直下の光電子強度が増大し、フェルミ準位直下に電子密度が増大していることを示している。これより、金属 Hf 層近傍での窒化反応は、N<sub>2</sub> 分子の 1πg\* 軌道と表面側の占有軌道で相互作用を起こし、新たに生じた結合性軌道に電子移動が起こることで N<sub>2</sub> 分子の分子性吸着状態が生じたことによると考えられる。N が界面近傍で Si 化合物を形成したか否かについては、SNMB 照射量が増えるにしたがって酸化反応も観測されてしまったため本研究では明らかにすることができなかった。Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub> および Hf 4f<sub>5/2, 7/2</sub> 光電子スペクトルで見られるケミカルシフトでは、Si や Hf の窒化物と酸化物の違いを見分けることが難しい。

Fig. 4 は、表面での窒化反応が飽和した Hf-Si(111) 試料を加熱処理した後、室温 30°C 付近で測定した N 1s 光電子スペクトルである。762°C まで加熱温度が上昇するに従って、徐々に N 1s 光電子ピークが高 BE

側にシフトしていることが分かる。これまでの HfO<sub>2</sub>-Si(111)の加熱実験では、電気陰性度δの違い (δ<sup>Hf</sup>: 1.3 < δ<sup>Si</sup>: 1.8 < δ<sup>O</sup>: 3.44) より O 1s 光電子ピークに見られる低 BE 側の成分は Hf に結合した酸素、高 BE 側のピークは Si に結合した酸素と帰属することができた[1]。このことから N 1s (δ<sup>Hf</sup>: 1.3 < δ<sup>Si</sup>: 1.8 < δ<sup>N</sup>: 3.04) においても Hf に結合していた N が加熱によって Si 基板と結合するように変化したのだと考えられる。また、加熱温度が 943°C に到達すると N 1s 光電子ピークが消失することから、N 原子が表面から脱離したことが分かる。Si 基板上に形成した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 超薄膜は、Si の融点付近 1,400°C まで加熱しないと脱離しないため、Hf が脱離エネルギーを小さくしていることが考えられる。

#### まとめ

本研究では、SNMB (KE=1.98 eV) を Hf-Si(111)に照射することで HfN 超薄膜を初めて作製することに成功した。しかしながら、SNMB の照射に従って窒化反応と同時に表面酸化反応が起こってしまったため、表面 Hf 層と Si 基板界面で起こる反応素過程を解明するには至らなかった。これは、5 × 10<sup>-8</sup> Pa 以下の超高真空中であっても H<sub>2</sub>O の残留ガスの影響があること、照射ガスの不純物が影響していると考えられる。HfN 形成メカニズムを議論するためには、N<sub>2</sub> の並進運動エネルギーを変えることで反応経路における初期吸着や解離吸着のメカニズムを議論することができる。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

##### 参考文献

- [1] T. Kakiuchi *et al.*, Langmuir (2022) accepted.
- [2] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **1999**, 38, 642–645.
- [3] T. Kakiuchi *et al.*, Surf. Sci. 701 (2020) 121691 (8 pages).

##### 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。心よりお礼申し上げます。