

課題番号 :2022A-E16
 利用課題名 (日本語) :Si(100)基板上 Hf 堆積膜の一酸化窒素による酸窒化反応 ; 表面界面化学状態を選別した反応性
 Program Title (English) :Oxinitridation processes on hafnium adsorbed Si(100) by nitric oxide (NO) beam irradiation; understanding reactivities at specific chemical states at surface/interface
 利用者名(日本語) :垣内拓大¹⁾, 大浦吉乃¹⁾, 高城陽菜¹⁾, 三浦亘太¹⁾, 津田泰孝²⁾, 吉越章隆²⁾
 Username (English) :T. Kakiuchi¹⁾, Y. Oura¹⁾, H. Takashiro¹⁾, K. Miura¹⁾, Y. Tsuda²⁾, A. Yoshigoe²⁾
 所属名(日本語) :1) 愛媛大学理学部理学科化学コース, 2) 日本原子力研究開発機構

キーワード: 膜成長、表面界面化学反応、表面界面化学組成分析、反応制御、電子状態、分子ビーム

1. 概要 (Summary)

金属ハフニウム (Hf) の酸化物 [二酸化ハフニウム (HfO₂)] は、高い誘電率と広いバンドギャップを持つため金属酸化物半導体電界効果トランジスタに用いられる次世代ゲート絶縁膜材料として注目されてきた [1]。近年は、さらなる高い誘電定数を持ったゲート絶縁膜作製を目指すため、HfO₂ 膜に窒素原子をドーピングした Hf の酸窒化膜 (HfO_xN_y) 膜に注目が集まり、その組成比や構造の制御および新しい物性の発現が期待されている。本研究では、金属 Hf 堆積膜を Si(111)基板*上に作製し、一酸化窒素分子 (NO) を照射した時に起こる表面界面での酸窒化反応を放射光軟 X 線光電子分光法 (SR-XPS) で追跡し、化学状態と価電子状態の変化から詳細に考察した。(*タイトルは Si(100)面としていたが、Hf が吸着した Si(111)上の方が、表面界面反応の選択性が顕著にみられると示唆される先行研究結果を得たため基板には Si(111)を使用した。)

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU 表面化学実験ステーション (SUREAC2000) にて行った [2]。

Si(111)清浄表面は、化学洗浄後、輻射加熱法を用いて作製し 1100°C 付近まで加熱し、室温まで自然冷却した後、低速電子線回折装置で 7×7 構造を確認した。

Hf 堆積膜は電子線加熱法を用いて約 2 原子層 (MLs、1 ML ≈ 2.4 Å) の Hf を蒸着することで作製した [2-MLs Hf-Si(111)]。

この試料に BL23SU 常設の超音速分子線装置を用いて NO 分子線を照射した。NO 分子線の並進運動エネルギーは、Ar と He を混合させることで (体積比 NO : Ar : He = 1 : 66 : 33) 0.07 eV とした。酸窒化過程と表

面界面化学状態は、イオン化エネルギー 690 eV の軟 X 線放射光を照射し、SR-XPS で Hf 4*f*、Si 2*p*、O 1*s*、N 1*s* の内殻準位スペクトル (CLS) を測定することで明らかにした。得られたスペクトルは、グラフ描画ソフト Origin 2022 のカーブフィッティング機能 (Voigt 関数) を用いて成分分離を行うことで、NO 照射と共に変化する表面界面化学状態を分析した。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig. 1 は、清浄な 2-MLs Hf-Si(111)から得られた Hf 4*f*_{5/2, 7/2} CLS である。フィッティング結果より、表面界面に化学状態の異なる 3 つの Hf 成分が存在すること

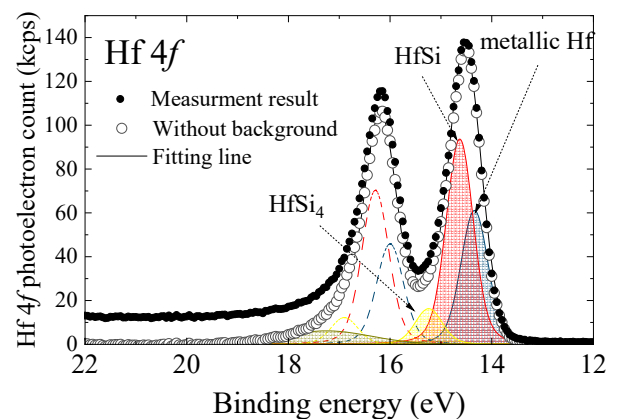


Fig. 1. Hf 4*f*_{5/2, 7/2} CLS obtained from clean 2.0-MLs Hf-Si(111) surface and fitting results.

が分かった。各ピークの帰属は、低結合エネルギー (BE) 側より金属 Hf 成分、Hf モノシリサイド (HfSi) 成分、Hf テトラシリサイド (HfSi₄) 成分と帰属することができる [3]。

Fig. 2は、清浄な 2-MLs Hf-Si(111)に NO 分子ビームを断続的に照射しながら測定した O 1s CLSs である。NO 分子の照射数が多くなるに従ってピークが高 BE 側にシフトしていることが分かる。これは 2-MLs Hf-Si(111)に酸素分子ビームを曝露したときと同様の傾向であった [3]。フィッティングの結果、全ての O 1s CLSs は、4つの成分でフィッティングすることができた。これらのピークは、低 BE 側より Hf 酸化物由来の酸素 (O 1)、Hf 層近傍で生じた Hf シリケート (O 2)、Si 基板近傍で生じた Hf シリケート (O 3)、Si 酸化物

ら Si 基板 (もしくは、Hf 堆積膜の間から露出した Si 基板面) の順に酸化が進行することが分かった。

Fig. 3は、Fig. 2同様に清浄な 2-MLs Hf-Si(111)に NO 分子ビームを断続的に照射しながら測定した N 1s CLSs である。NO 分子の照射数が多くなるに従ってピークが高 BE 側にシフトしていることが分かる。フィッティングの結果、最も NO 曝露量の少ない(b)では2つの成分 (N 1、N 2) で、それ以降は1成分 (N 3) を追加した3つの成分でフィッティングすることが

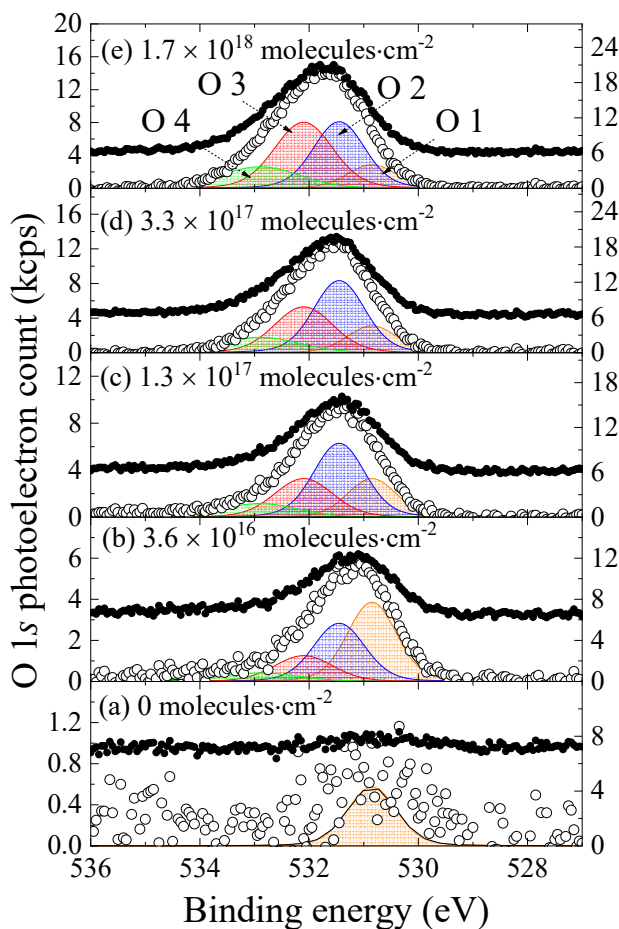


Fig. 2. O 1s CLSs obtained following the supersonic NO molecular beam irradiations. The numbers of NO molecules are shown in each of panels.

の酸素 (O 4) と归属できる [3]。これらのことから NO 分子の反応は解離吸着で段階的に進行し、金属 Hf 層か

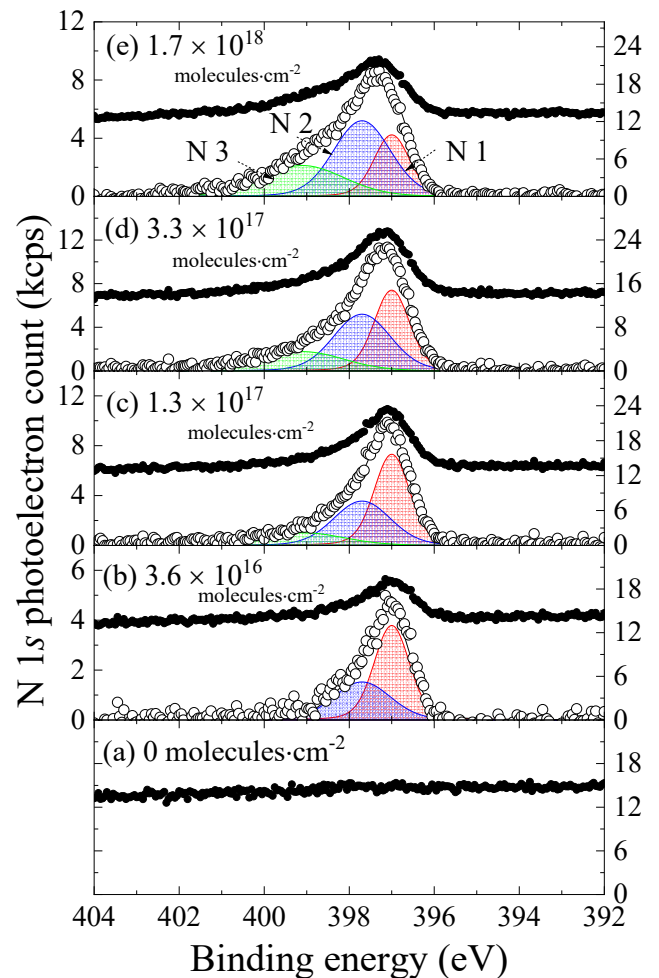


Fig. 3. N 1s CLSs obtained following the supersonic NO molecular beam irradiations. The numbers of NO molecules are shown in each of panels.

できた。初期の2成分(N1、N2)は、NO分子曝露によるSi(100)清浄表面の酸化反応でも同じBE位置に観測されたピークであることからSi成分の酸化に由来すると考えられる[4]。また、NにHfが結合した成分(N-Hf)が存在する場合、それぞれのPaulingの電気陰性度がN:3.04、Si:1.90、Hf:1.30であることから、Nの電気陰性度の差よりも大きい値を持つN-Hfに由来する成分はよりN近傍の環境が電子豊富になるためにN1ピークよりも低BE側に現れると考えられる。我々のフィッティングによるとN1よりも低BE側に成分は現れなかったことからN-Hf結合はほとんど存在しないことが示唆された。一方で、N1ピーク(BE = 397 eV)から+2.1 eV高BE側に現れたN3ピークはNOの分子性吸着状態に由来することが報告されている[4]。これは、NOが表面でN側を下にして分子性吸着し、その後解離吸着し、Nは主にSiとのみ反応することを示している。(O 1s CLSs中にN-Oに由来する成分を考慮できなかった理由は、Oが最も電気陰性度が大きいいため他の成分とスペクトル上で近いBE領域に現れるため重複していることが考えられる。)

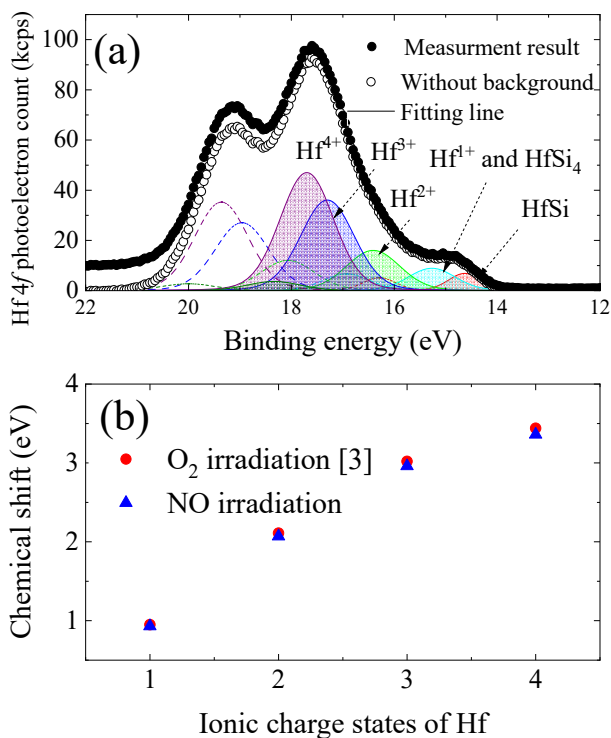


Fig. 4. (a) Hf 4f_{5/2, 7/2} CLS obtained from 2.0-MLs Hf-Si(111) following NO beam irradiation.

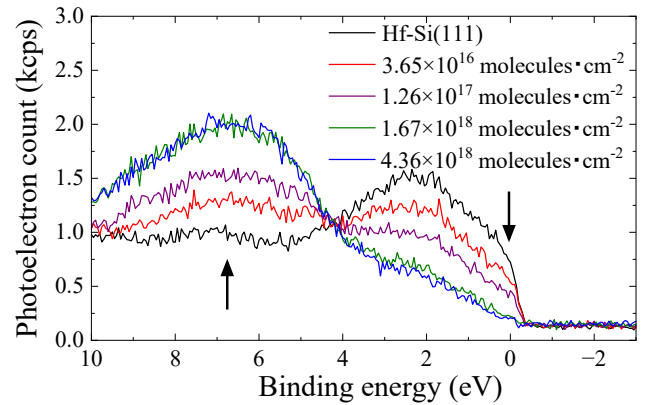


Fig. 5. Valence band spectra of Hf-Si(111) before/after the NO irradiations. The numbers of NO molecules are described in the figure.

域に現れるため重複していることが考えられる。)

Fig. 4(a)は、2-MLs Hf-Si(111)にNO分子ビームを 1.7×10^{18} molecules · cm⁻²照射した後に得られたHf 4f_{5/2, 7/2} CLSとそのフィッティング結果である。Fig. 1と比較して、NO照射後に現れた高BE側のスペクトル構造は4つの成分を追加することで再現できた。これらは、酸化前に存在していたHfシリサイド成分も含めて低BE側よりHfSi、Hf¹⁺(HfSi₄含む)、Hf²⁺、Hf³⁺、Hf⁴⁺に帰属できると考えられる。Fig. 4(b)は、2-MLs Hf-Si(111)を酸素分子(O₂)ビームによって酸化させた後に得られたHf 4f_{5/2, 7/2} CLSをフィットした時に得られた各イオン価数に対するケミカルシフト(eV)と、Fig. 4(a)で考慮したケミカルシフト(eV)をプロットした結果である。後者のケミカルシフト量は、前者で得られた値とほぼ同じであることからHfには主に酸素結合し、窒素原子の結合は軽微な量であると考えられる。これはFig. 3のN 1s CLSsにN-Hf結合由来のピークが現れなかったことと一致している。

Fig. 5は、2.0-MLs Hf-Si(111)にNO分子ビームを断続的に照射した後に得られた価電子帯の光電子スペクトルである。Hf蒸着直後(黒実線)は、4 eV以下のBE領域に強い光電子強度があることが分かる。NO分子ビームの照射量が増大するごとにその強度が減少し、4 eVよりも大きいBE領域にスペクトル構造の成長が観

測された。また、 1.7×10^{18} molecules·cm⁻²個以上の NO 照射では、スペクトル変化は観測されなくなった。これは表面の金属 Hf 層近傍に局在するフェルミ準位近傍の価電子が作る LUMO（最低非占有軌道）と NO 分子の HOMO（最高占有軌道）が新しい結合性軌道を形成することで酸化反応が進行することが考えられる。この時、O は Hf と Si 両原子と反応するが、N は Si のみと反応することが考えられる。反応種を選択制については今後検討していく予定である。

以上より、表面界面に金属 Hf 層と Hf シリサイドを含む 2-MLs Hf-Si(111)を出発物質とした NO 分子照射による酸窒化反応では、Hf は主に酸化が進行することが示唆された。Si は酸化及び窒化が同時に進行し酸窒化物 (SiO_xN_y) を形成していると考えられる。

4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献 [1] H. T. Johnson-Steigleman *et al.*, Phys. Rev. B **69**, 235322 (2004)., [2] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 642 (1999)., [3] T. Kakiuchi *et al.*, Langmuir **38**, 2642 (2022)., [4] Y. D. Chung *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 155310 (2002).

・科研費基盤研究 (C) 「金属 (Hf・Zr) / Si 半導体表面界面局所構造中シリサイドの酸化反応理解と制御」

・実験を支援して頂いた橋本安寿佳特定課題推進員 (日本原子力研究開発機構) に感謝します。

・タイトルは Si(100)面としていたが、Hf が吸着した Si(111)上の方が、表面界面反応の選択性が顕著にみられると示唆される先行研究結果を得たため基板には Si(111)を使用した。