

課題番号 : 2016B-E15

利用課題名 (日本語) :

リアルタイム光電子分光法によるシリコン(Si)単結晶上に作製したハフニウム(Hf)超薄膜表面界面の酸化過程の解明

Program Title (English) :

Observation of Oxidation Processes for Ultrathin Hafnium Films on Si(100) Substrate Using Real-Time Photoelectron Spectroscopy

利用者名(日本語) : 垣内拓大<sup>1)</sup>, 山崎英輝<sup>1)</sup>, 吉越彰隆<sup>2)</sup>, 塚田千恵<sup>2)</sup>, 吉田光<sup>2)</sup>

Username (English) : T. Kakiuchi<sup>1)</sup>, H. Yamasaki<sup>1)</sup>, A. Yoshigoe<sup>2)</sup>, C. Tsukada<sup>2)</sup>, H. Yoshida<sup>2)</sup>

所属名(日本語) : 1) 愛媛大学理学部, 2) 日本原子力研究開発機構

Affiliation (English) : 1) 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、MOS-FET、光電子分光法、表面化学反応、表面科学

## 1. 概要 (Summary)

本研究では、Si(100)-2×1 清浄表面にハフニウム(Hf)超薄膜を作製し、その酸化過程や表面界面の化学組成の解明を Si 2p, Hf 4f, O 1s 光電子スペクトルの測定によって行った。

その結果、Si(100)基板上に Hf を蒸着させた直後の表面に酸素(O<sub>2</sub>)を曝露すると、Hf が急激に酸化し Hf/Si 界面に SiO<sub>2</sub> 層が生じることが分かった。一方で、Hf/Si(100)を 800°C でアニール処理したサンプルに酸素原子を曝露してもほとんど酸化は進行せず、Hf および Si とともに低価数の酸化中間状態のみがわずかに生じることが分かった。

このような反応性の違いを利用して、Hf/Si 超薄膜の表面界面組成の制御ができるようになると期待できる。

## 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

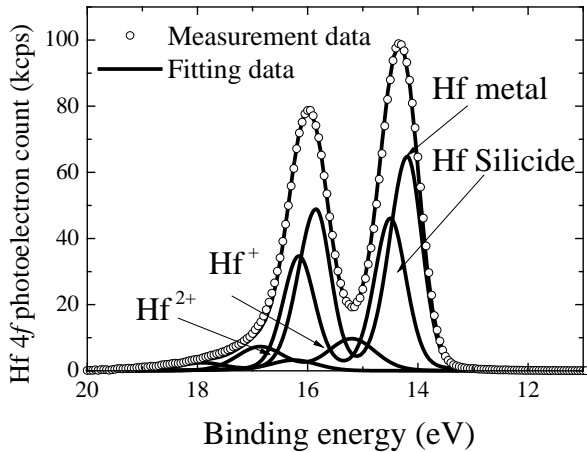
(目的) シリコン(Si)半導体産業は、Moore の法則による「LSI に集積可能なトランジスタの数が約 3 年で 4 倍になる」という開発指針のもと極小化・薄膜化が進められてきた。その結果、MOS-FET (金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ) 構造の SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜部分の厚みが 3 nm を切った時に生じるゲートリーク電流が深刻な問題となり、近年は、SiO<sub>2</sub> に代わる次世代材料を用いた新しい MOS-FET 構造の開発に注目が集まっている。特に注目を集める次世代ゲート絶縁膜材料の中に、広いバンドギャップ (~6 eV) と高い誘電定数 k (~24) を持つ二酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)がある。HfO<sub>2</sub> は、これまでの常識を超えた ~10 nm 付近の厚みで強誘電性を備えていることから、今後半導体産業全体で挑む 14/16 nm、7/10 nm プロセスおよびその先の世代の開発の鍵を握ると考

えられる。このように将来的にますます材料の微細化が進むと「ボトムアップ型ナノテクノロジーによる薄膜作製技術 (以下、ボトムアップ作製技術)」や「3次元に表面加工された基板へ均一な厚みの薄膜を成長させる技術」が必要となり、Si 基板へのハフニウム(Hf)の吸着過程、動的挙動、および酸化過程の解明が質の高い HfO<sub>2</sub> 超薄膜を作製する技術進歩の重要な鍵を握る。そこで、本研究では、Si 基板に蒸着した Hf の酸化過程および表面界面化学組成の解明を行った。

(方法) 大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU に常設された表面化学ステーションの光電子分光装置を用いて Hf/Si(100)超薄膜試料の Si 2p, Hf 4f, O 1s 内殻光電子スペクトルを測定した。また、超高真空中で作製した Si(100)清浄表面および Hf/Si(100)超薄膜試料の表面構造は、低速電子回折装置を用いて観測した。

## 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

超高真空中で Si(100)-2×1 清浄表面を作製し、Hf を 2 原子層程度 (4.9 ± 0.2 Å, 1 層 ≈ 2.4 Å) 蒸着させた。LEED による表面構造の観測では、Hf の蒸着によって Si(100)清浄表面の 2×1 構造が完全に消失したことから、非晶質な Hf 超薄膜が表面全体に渡ってできていると考えられる。Fig. 1 に Hf を 2 原子層蒸着させた試料の Hf 4f 光電子スペクトルとフィッティング結果を示す。Hf 超薄膜の主成分は金属状態の Hf で、Hf シリサイド成分と僅かな酸化成分が存在していることが分かった。これの試料をここでは Hf/Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>/Si と表記する。

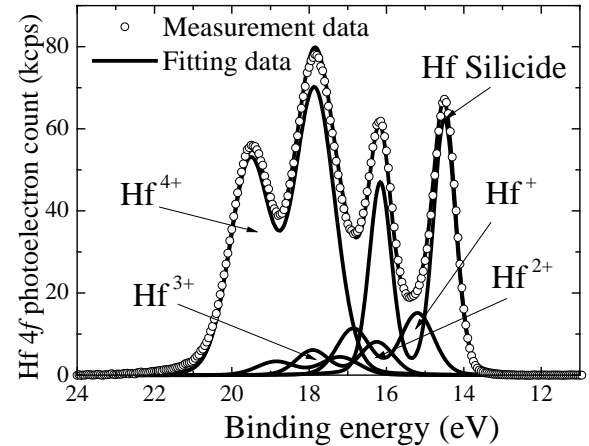


**Fig. 1.** Hf 4f photoelectron spectrum obtained from a sample surface after exposing clean Si(100)-2×1 to Hafnium vapor.

Hf/Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>/Si の酸化過程を調べるために、 $2 \times 10^{-8}$  Pa の超高真空槽にバリアブルリークバルブを介して  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa に調整した O<sub>2</sub> ガスを 1 秒だけ導入すると、表面の Hf が急激に酸化し、酸素の曝露量が 10 秒となると Si 基板も急激に酸化し、ほとんどが SiO<sub>2</sub> 状態に変化した。ここで、Si の低価数状態はほとんど観測されなかった。そして、同じ圧力条件で O<sub>2</sub> を合計 1 分以上曝露すると Hf と Si 基板の酸化の進行はほとんど観測されなくなった。Si(110)-2×1 清浄表面を  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa の O<sub>2</sub> に曝露しても顕著な酸化は観測されないことから、Hf が容易に酸化する影響で酸素原子がバルクに向かって拡散し、界面近傍の Si のみを酸化させ SiO<sub>2</sub> に変化したのだと考えられる。

また、Fig. 2 に、Hf/Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>/Si の酸化が飽和した直後の表面から得られた Hf 4f 光電子スペクトルを示す。Fig. 1 に現れていた Hf metal 成分に由来する成分が完全に消失して HfO<sub>2</sub> (Hf<sup>4+</sup>) に由来するピークが現れた。一方で、Hf シリサイドに成分に由来するピーク成分は残ったままであった。このことから、Hf metal 成分が酸化し、Hf シリサイド成分は参加しないことが分かった。

次いで、上記の試料を 800°C でアニール処理した。これにより、試料表面から酸素のみが脱離し、Hf のほとんどがシリサイド成分 (Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>) と変化し、Si(100) 基板をテンプレートとした鋭い 2×1 表面構造の LEED パターンを示した (以下、Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>/Si(100) と表



**Fig. 2.** Hf 4f photoelectron spectrum obtained from a sample surface after exposing Hf/Hf<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>/Si to O<sub>2</sub> molecules.

記)。この表面に対しても  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa で O<sub>2</sub> 曝露を行った。しかし、Hf および Si に顕著な酸化の進行は観測されなかった。そこで、圧力を  $2.0 \times 10^{-6}$  Pa に調整して O<sub>2</sub> を 10 分間曝露すると、僅かに Hf と Si に酸化が観測された。Hf および Si それぞれの酸化状態は、光電子のケミカルシフト量から酸化中間状態である 1+, 2+, 3+ (価数は Si に結合した酸素の数に比例) が主成分で、4+ 成分はほとんど観測されなかった。これは、アニールによって生じた Hf シリサイドが表面から界面にかけて一様に分布し、その酸化の進行が極めて遅いものと考えられる。

以上のように、本実験によって、Hf を Si(100) 基板上に蒸着させただけでは Hf および Si とともに急激に酸化するが、アニール処理を施すことによって酸化反応が抑制されることが分かった。今後は、Hf シリサイドの酸化反応をコントロールすることができるかを明らかにするために、酸素の運動エネルギーを変化させたときの酸化過程を解明したい。そして、酸素との反応性の違いを利用することによって、様々な Si 表面に対して絶縁特性の優れた HfO<sub>2</sub> 超薄膜作製条件の探索を行いたい。

#### 4. その他・特記事項 (Others)

なし。