課題番号	:2018B-E15
利用課題名(日本語)	:Si(557)単結晶上に作製したハフニウム超薄膜の
	酸化過程で起こる表面界面化学組成・構造変化
Program Title (English)	: Oxidation mechanism of ultrathin hafnium film on Si(557) single crystal
利用者名(日本語)	: <u>垣内拓大¹⁾,小山大輔¹⁾,吉越章隆²⁾</u>
Username (English)	: <u>Takuhiro Kakiuchi</u> ¹⁾ , Daisuke Koyama ¹⁾ , Akitaka Yoshigoe ²⁾ ,
所属名(日本語)	:1) 愛媛大学大学院理工学研究科,2) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English)	:1) Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2) Japan
Atomic Energy Agency	

キーワード: silicon semiconductor, high dielectric material, hafnium dioxides, synchrotron radiation X-ray photolectron spectroscopy, oxidatoin process

<u>1. 概要(Summary)</u>

近年、半導体素子開発の指針としてきたムーアの法則 (=集積回路に実装可能なトランジスタの数が約3年で4 倍になる)が限界を迎えたと言われたことから、新らたに単 位消費電力の性能を開発指針とした代替材料による3次 元型金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ(3D-MOSFET)構造の開発に注目が集まっている。特に、3D-MOSFETの開発では Si 基板の異なる面方向や原子スケ ールで凹凸のある表面に均一な膜厚でゲート絶縁膜を作 製する必要がある。

Si(557)基板は、(111)面の微斜面であり[110]方向の 表面ステップに沿って数 nm 幅の(111)面と(112)面の 微斜面が擬 1 次元列を示すユニークな凹凸表面であ る。一方で、二酸化ハフニウム(HfO2)は、広いバン ドギャップ (~5.7 eV)と高い誘電率(high-k,~21) を持ち、Si 基板上での熱安定性がよいことから MOSFET の次世代絶縁膜材料として注目を集めてい る。そこで、これらを組み合わせ Si 基板表面に作製 されたハフニウム(Hf/Si)超薄膜の初期酸化過程を物 理化学的に解明することができれば、凹凸ある表面に 均一な膜厚で絶縁特性が十分に保障された HfO2 超薄 膜を作製するボトムアップ技術につながると期待で きる。

そこで、本研究では、Hf/Si(557)超薄膜のの酸化過 程を理解するための比較実験として、シンクロトロン 放射 X 線光電子分光法 (SRXPS) によって Hf/Si(111) 超薄膜の表面界面にあるハフニウム、シリコン、およ び酸素を選別しした酸化過程の解明を実施した。 <u>2. 実験(目的,方法) (Experimental)</u>

実験は、全て放射光施設 SPring-8 の表面化学実験ステーション BL23SU にて実施した。

Si(111)清浄表面は、1×10⁻⁸ Paの超高真空中で輻射加 熱法によって Si 基板表面を 1100℃まで加熱し、ゆっく りと室温 30℃まで冷却することで作製した。低速電子回 折(LEED)法によって表面構造を観測すると、きれい な 7×7 構造が現れた。以下より、Si(111)-7×7 面と表記 する。

Hf 超薄膜は、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 Hf vapor を発生させ Si(111)-7×7 面上に堆積さ せることによって作製した。Hf の蒸着は(2.5 ± 0.1)×10⁻¹ Å/min.で行い、2原子層 (ML, 1 ML ≈ 2.4 Å)、6原子 層作製することで準備した。Hf を蒸着した直後に観測し た LEED 像は回折パターンを示さなかった。以下より、 Hf/Si(111)超薄膜と表記する。

室温での Hf/Si(111)超薄膜の酸化過程を明らかにする ため 3×10^{18} Pa 以下の超高真空中に超高純度の O₂ 分子 を曝露噴霧した。O₂ 分子の Si 基板への曝露量は、 Langmuir (L, 1 L = 1.33 × 104 Pa · sec)を用いて制 御した。O₂ 曝露した Hf/Si(111)超薄膜試料に BL23SU によって得られた励起エネルギー $h\nu$ = 690 eV の軟エッ クス線を照射し、Hf 4 $f_{5/2,7/2}$ 、Si $2p_{1/2,3/2}$ 、および O 1s 光 電子スペクトルを測定した。励起光のエネルギーは金試 料の Au $4f_{1/2}$ 光電子ピークで補正した。

また、ほぼ酸化が飽和してえられた HfO₂/SiO₂/Si(111) 超薄膜試料は、再び輻射加熱法で 900℃で加熱すること によって Hf および Si に結合していた O が完全に脱 離した。この試料の LEED 像を観測したところ Si(111)清浄表面で観測された 7×7 構造を示した。以 下より、HfSi₂/Si(111)-7×7 と表記する。

<u>3. 結果と考察(Results and Discussion)</u>

これまでに我々は、Si(100)清浄表面上に2MLのHf (Hf/Si(100)) 超薄膜を作製し、これにO₂分子を曝露 したときの酸化過程解明に取り組んできた。

Si(110)上の Hf 超薄膜の一部は界面で Hf monosilicide (HfSi)となり、残りは金属性 Hf (metallic Hf、Hf/Si(100))として表面堆積膜を形成

する。特に、metallic Hf 成分は急速に O₂分子と反応 し、Si(100)基板も容易に酸化させハフニウムシリケー ト (Hf-O-Si) の Si⁴⁺成分を生成させる。

一方、 800° でアニール処理すると表面にある Hf と Si に結合していた酸素は全て脱離し、島状の Hf disilicide (\dot{r} HfSi₂、 \dot{r} HfSi₂/Si(100)) が形成すること が分かった。Hf/Si(100)同様に、 \dot{r} HfSi₂/Si(100)を酸素 曝露すると表面に metallic Hf 成分がないため Hf の 酸化は進行しなかった。一方で、 \dot{r} HfSi₂の間から露出 した Si(100)表面の酸化が観測された。

図1は、Si(100)-2×1 清浄表面とSi(111)-7×7 清浄 表面にHfを2原子層堆積させた後のHf4f5/2,7/2光電 子スペクトルである。Hf/Si(111)のHf4f5/2,7/2ピーク は、Hf/Si(100)のものよりも高結合エネルギー側へ0.4 eV化学シフトしていることが分かる。これは、Si(111) 面に曝露したHfのほとんどが表面でHfシリサイド



図1. Hfを2原子層堆積させた後のHf 4f_{5/2,7/2}光 電子スペクトル。赤の実線がHf/Si(100)、黒の実線 がHf/Si(111)である。



図2. Si(111)-7×7 清浄表面に Hf を6原子層堆積 させ、超高純度の O₂分子を曝露した後の Hf 4*f*_{5/2,7/2} 光電子スペクトル。

(HfSi)へと変化したためだと考えられる。この表面に O₂分子を曝露しても、HfおよびSiはほとんど反応しな かった。これはHfSi層がSi基板へ酸素が拡散するのを 防いでいるためだと考えられる。

図2は、Si(111)-7×7 清浄表面に Hf を6原子層堆積 させ、この表面に超高純度の O_2 分子を曝露した後の Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 光電子スペクトルである。Hf を6原子層堆積さ せると2原子層堆積では観測されなかった metallic Hf 成分に由来する Hf $4f_{7/2}$ のピークが 14.2 eV 付近に現れ た。このため、 O_2 分子曝露に対して metallic Hf 成分が 酸化しやすいため~11 L 以上の O_2 曝露後に顕著な Hf O_2 成分に由来すピークが確認された。Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 光電子ス ペクトルによると Hf O_2 の酸化が飽和を迎えたのは O_2 分子を~41 L 以上であり、Hf/Si(100)の酸化が 4.1 L の O_2 曝露で飽和を迎えたのに対して反応性がかなり違う ことが明らかとなった。これは、図1にあるように、 Si(111)面上では Si(100)面よりも HfSi 層が形成しやす いためだと考えられる。

以上に加えて、Si 2p1/2, 3/2 および O1s 光電子スペクト

ルより Hf/Si(111)の酸化過程を解析中である。

<u>4. その他・特記事項(Others)</u>

なし。