

課題番号 : 2019A-E17
利用課題名 (日本語) : 超音速酸素分子線照射によるハフニウムシリサイド初期酸化反応のリアルタイム観測
Program Title (English) : Real time observation of initial oxidation processes of hafnium silicides formed on silicon substrate with supersonic molecular beams
利用者名 (日本語) : 垣内拓大^{1), 2)}, 的場友希²⁾, 山本優貴²⁾, 小山大輔¹⁾, 吉越章隆³⁾
Username (English) : T. Kakiuchi^{1), 2)}, T. Matoba²⁾, Y. Yamamoto²⁾, D. Koyama¹⁾, A. Yoshigoe³⁾
所属名 (日本語) : 1)愛媛大学大学院理工学研究科, 2)愛媛大学理学部化学科, 3)日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) : 1) Graduate School of Science and Engineering, Ehime University, 2) Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 3) Japan Atomic Energy Agency

キーワード : silicon semiconductor, high dielectric material, ultrathin film, hafnium dioxides, synchrotron radiation X-ray photoelectron spectroscopy, initial oxidatoin process, supersonic molular beam

1. 概要 (Summary)

二酸化ハフニウム (HfO_2) は、安定した結晶構造において高い誘電定数 (k) を持つことから金属-酸化物-半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) に用いられる高誘電体ゲート絶縁膜 (high- k) 材料として注目を集めている。しかし、Si 単結晶上に HfO_2 超薄膜を作製した場合、界面にできる不活性なハフニウムシリサイド (HfSi , HfSi_2) 成分が絶縁特性を劣化させ、ゲート絶縁膜を介して流れるリーク電流を生じさせ得る。また、 HfO_2 に Si がドーピングされることで強誘電体特性を示すことが報告されていることから HfO_2/Si 界面での組成・構造制御は、絶縁特性を保證した MOSFET の安定保證にとって重要である。

本研究では Si(111) 単結晶上にハフニウム ($\text{Hf}/\text{Si}(111)$) 超薄膜を作製し、酸素を曝露しながら内殻光電子スペクトルを測定することで表面界面にある Hf, Si, および O の化学状態を選別した初期酸化過程の解明を行った。特に、 $\text{Hf}/\text{Si}(111)$ に照射する O_2 分子の並進運動エネルギー (E_i) を変化させることで、不活性な Hf シリサイド成分の酸化制御を試みた。

その結果、 $\text{Hf}/\text{Si}(111)$ 超薄膜には 3 つのシリサイド成分が存在し、そのうち金属 Hf 堆積膜中に拡散したシリサイド成分は金属 Hf と同様に O_2 分子に対して非常に活性で、ハフニウムシリケート (HfSiO) へと変化した。一方、残りの 2 つのシリサイド成分については O_2 分子の E_i が 2.18 eV となることで酸化の進行が見られており、現在、 E_i の違いによって生じる酸化成分の組成をピークフィット解析によって調査中である。

本研究の成果は、超音速分子線を用いた O_2 分子の E_i による反応・界面組成・構造制御による HfO_2/Si 超薄膜のボトムアップアプローチ技術に繋がり、安定した物性を保証することとなる。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

(目的)

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 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。3D-MOSFET の究極型とされるオールラウンド構造では、ソース-ドレイン間のチャネル周囲がゲート絶縁膜で覆われており、Si 基板の様々な面における Hf の吸着構造とその組成個々が示す反応性の解明が安定動作の鍵となる。一方で、二酸化ハフニウム (HfO_2) 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、本研究では、これらを組み合わせることで、特に Si(111) 基板表面に作製された Hf 超薄膜の初期酸化過程を解明し、照射する O_2 分子の E_i を変化させることで反応活性の違いや表面界面組成と構造を物理化学的に理解する。様々な表面に均一な膜厚で絶縁特性が十分に保障された HfO_2 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。

(方法)

実験は、全て放射光施設 SPring-8 の BL23SU 表面化学実験ステーション (SUREAC2000) にて実施した。励起エネルギー [$h\nu$, Au $4f_{7/2}$ 光電子ピーク (Binding energy = 84.0 eV) で補正] は、Hf $4f_{5/2, 7/2}$, Si $2p_{1/2, 3/2}$, および O $1s$ 光電子スペクトルを測定できる 690 eV とした。

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°C まで加熱し、ゆっくりと室温 30°C 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。以下より、Si(111)- 7×7 面と表記する。また、Si(111)- 7×7 面の X 線光電子スペクトルでは、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。

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 Hf 超薄膜を作製した。Hf の蒸着は $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-1} \text{ \AA}/\text{min}$. で行い、2 原子層 (ML, $1 \text{ ML} \approx 2.4 \text{ \AA}$)、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 (25°C) のにおける Hf/Si(111)超薄膜の酸化過程を明らかにするため 8.6×10^{-9} Pa の超高真空中に超高純度の O_2 分子をマニュアルリークバルブを用いて曝露した。この時、 O_2 分子の並進運動エネルギー (E_t) はボルツマン分布より 0.03 eV である。 O_2 分子の Si 基板への曝露量は、Langmuir (L, $1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$, $1 \text{ L} \approx 3.6 \times 10^{14} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) を用いて制御した。

次いで、別の Hf/Si(111)試料に超音速分子線装置を用いて $E_t = 2.18 \text{ eV}$ の O_2 分子線を発生させ照射することで、その初期酸化過程を観測した。Hf/Si(111)に曝露した酸素の分子数 ($\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) は、四重極型質量分析器による組成比と超高真空槽内の圧力から求めた。

(結果)

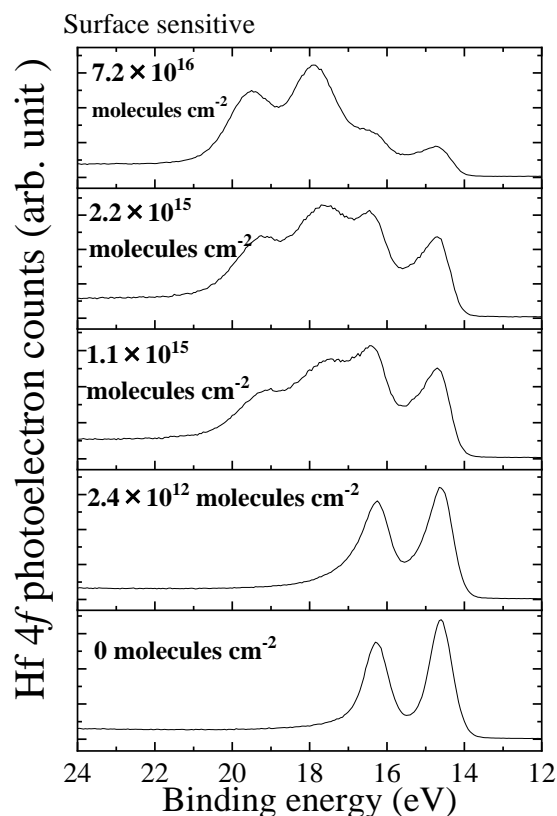


Fig. 1 2 原子層程度の Hf/Si(111)に O_2 曝露したときに得られる Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 光電子スペクトル。

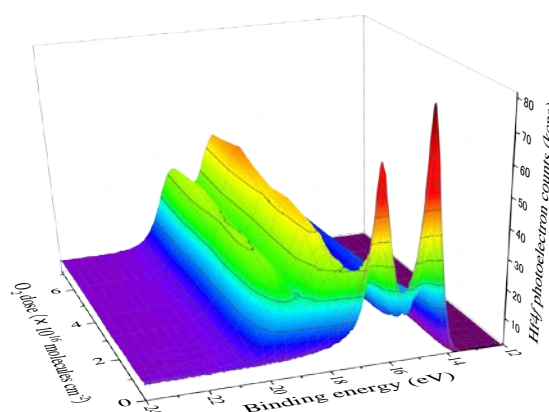


Fig. 2 2 原子層程度の Hf/Si(111)に O_2 曝露したときに得られる Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 光電子スペクトルの 3D マップ。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Surface sensitive

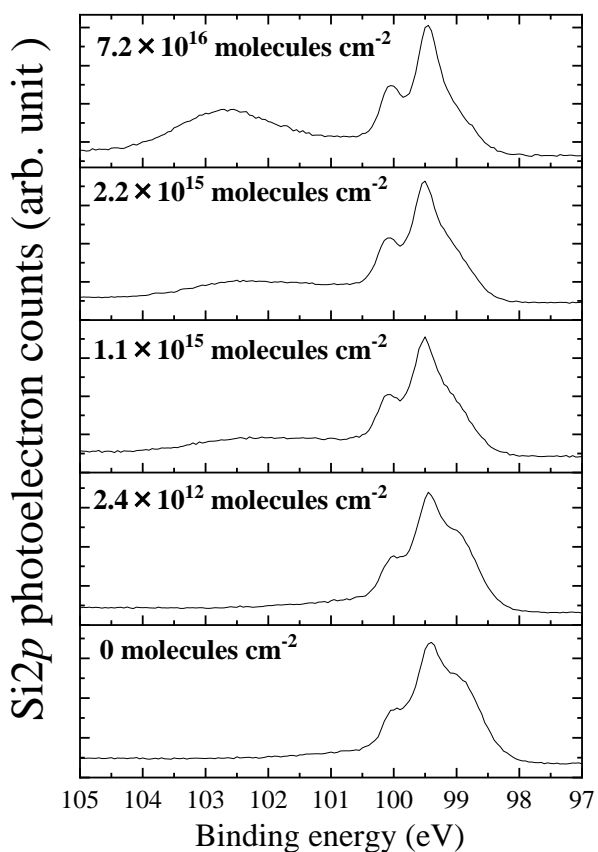


Fig. 3 2原子層程度の Hf/Si(111)に O₂ 曝露したときに得られる Si 2p_{1/2, 3/2} 光電子スペクトル。

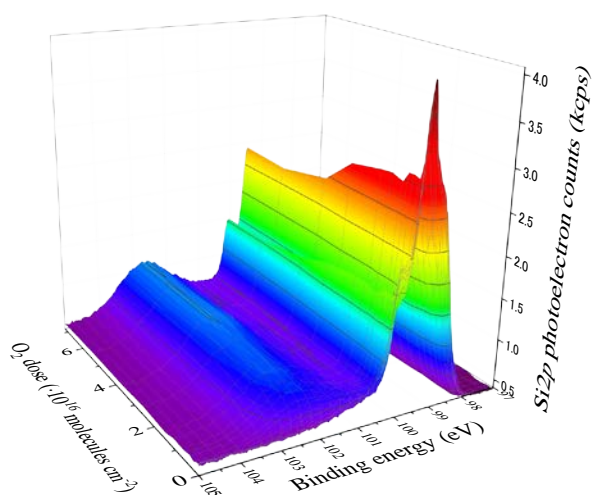


Fig. 4 2原子層程度の Hf/Si(111)に O₂ 曝露したときに得られる Si 2p_{1/2, 3/2} 光電子スペクトルの 3

Surface sensitive

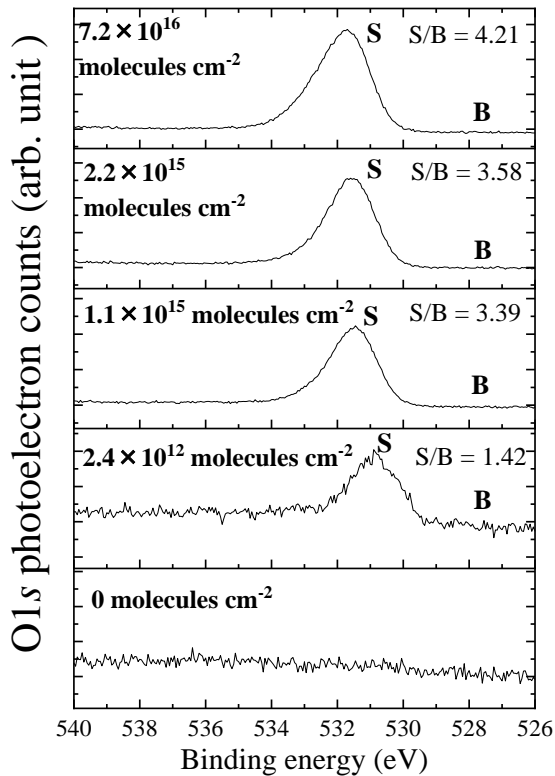


Fig. 5 2原子層程度の Hf/Si(111)に O₂ 曝露したときに得られる O 1s 光電子スペクトル。

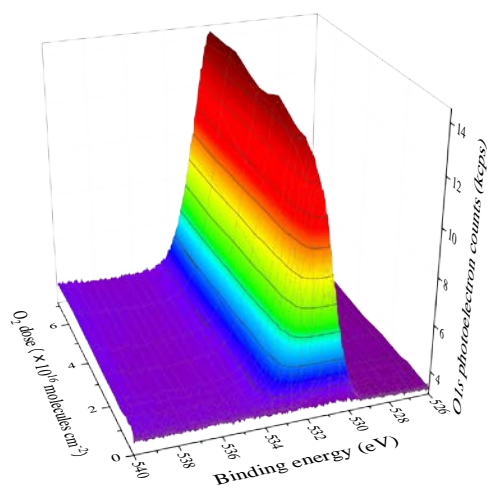


Fig. 6 2原子層程度の Hf/Si(111)に O₂ 曝露したときに得られる O 1s 光電子スペクトルの 3D マップ。

Si(111)-7×7 清浄表面に Hf を 2 原子層程度堆積させることで得られた Hf/Si(111)超薄膜の Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 、Si $2p_{1/2, 3/2}$ 、および O $1s$ 光電子スペクトルを測定した。これらのスペクトルには酸素やその他の汚染に由来する成分は確認されなかったことより、Hf/Si(111)の初期酸化過程を考察するのに適した状態を準備することができた。

Fig. 1 および Fig. 2 は、2 ML の Hf/Si(111)に $E_f = 0.03$ eV の O₂ 分子を徐々に曝露することで得られた Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 光電子スペクトルである。最も低結合エネルギー (BE) 側にある金属 Hf に由来する成分が減少し、高 BE 側に HfO₂ に由来する成分が現れている。

Fig. 3 および Fig. 4 は、同試料にの Si $2p_{1/2, 3/2}$ 光電子スペクトルの変化である。最も低 BE 側にある金属 Hf 中に拡散した Si に由来する成分が減少するとともに、高 BE 側に Si の酸化に由来する成分が現れている。この酸化成分のピークは Si(111)-7×7 清浄表面の酸化で観測される Si⁴⁺ (SiO₂) およびサブオキシド成分 Si³⁺のピーク間に極大を持っていることから Hf シリケート (HfSiO) 成分が成長しているものと考えられる。

Fig. 5 および 6 は、同試料の O $1s$ 光電子スペクトルの変化である。ピークは急激に立ち上がり、ピーク位置が高 BE 側にシフトしていることが分かる。これは初期段階に見られた低 BE 側に現れたピークが Hf に結合した酸素成分であるのに対し、酸化が進行して現れた高 BE 側のピークは Si に結合した酸素成分に由来すると考えられる。

以上の結果に加え、 E_f が 2.18 eV の O₂ 分子線を Hf/Si(111)に照射したときに観測される初期酸化についても Hf $4f_{5/2, 7/2}$ 、Si $2p_{1/2, 3/2}$ 、および O $1s$ 光電子ス

ペクトルを測定し、考察を行った。その結果については現在データ処理中である。

(考察)

我々はこれまでの研究において Si(100)-2×1 清浄表面上に作製した Hf (Hf/Si(100)) 超薄膜の酸化過程について解明を行ってきた。現時点ではそれとの比較を考察する。

まず Hf/Si(100)と Hf/Si(111)の初期吸着状態に違いが観測された。前者では表面界面にある Si 成分が 2 つであったのに対し、後者では 3 つ存在することが強く示唆された。しかし、Si 単結晶上の面方向に関係なく金属 Hf 成分は酸素暴露に対して非常に激しく反応するため、表面に Hf シリケート (HfSiO) が生じることが分かった。この時、(100)と(111)の面方向に限らず界面に存在する Hf シリサイド (HfSi、HfSi₂) 成分はほとんど酸化しないことが分かった。

そこで、Hf シリサイド成分を酸化させるために高い E_f を持つ O₂ 分子線を用いた初期酸化過程を観測した。現在結果を解析中であるが、 $E_f = 2.18$ eV の O₂ 分子線を照射することで酸化が進行することが示唆された。

4. その他・特記事項 (Others)

謝辞 本研究は JSPS 科研費 基盤研究 (C) 17K 06030 の助成を受け実施したものです。