課題番号	:2020A-E17
利用課題名(日本語)	:O2 超音速分子線の運動エネルギーに依存して変化する Hf/Si(111)超薄膜酸化の反応経
路解明	
Program Title (English)	:A reaction path of hafnium silicide in specific chemical state on Hf/Si(111) depending on

**Program Title (English)** : A reaction path of hafnium silicide in specific chemical state on Hf/Si(111) depending on oxygen molecules translation energy

利用者名(日本語)
:<u>垣内拓大</u><sup>1)</sup>,白石朗<sup>1)</sup>,山根亮太郎<sup>1)</sup>,矢野貴大<sup>1)</sup>,<u>津田泰孝</u><sup>2)</sup>,<u>吉越章隆</u><sup>2)</sup>
Username (English)
:<u>T. Kakiuchi</u><sup>1)</sup>, A. shiraishi<sup>1)</sup>, R. Yamane<sup>1)</sup>, T. Yano<sup>1)</sup>, Y. Tsuda<sup>2)</sup>, A. Yoshigoe<sup>2)</sup>
:1)愛媛大学理学部化学科, 2)日本原子力研究開発機構物質科学研究センター

Affiliation (English) :1) Chemistry Course, Faculty of Science, Ehime University, 2) Material Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agencey

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

<u>1. 概要(Summary )</u>

情報通信量の膨大化とその管理における消費電力 問題は、これらを支えるシリコン(Si)半導体素子開発の 発展による解決に大きな期待を寄せている。特に素 子開発においては、単位消費電力の性能向上を開発 指針とし、次世代材料を用いた3次元型金属-酸化 物-半導体電界効果トランジスタ(3D-MOSFET)の 開発に注目が集まっている[1]。また、従来 MOSFET のSiO<sub>2</sub>ゲート絶縁膜に代わる次世代材料として高い誘 電定数(high-k)を持つ二酸化ハフニウム(HfO<sub>2</sub>)に 注目が集まっている。HfO<sub>2</sub>は、(1)構造が k 値に 影響する、(2)Si が一定比率で混入すると強誘電体と なる、ことから Si 基板上への吸着過程、薄膜形成時の 表面化学状態、物性理解が素子開発の重要な鍵を握 る。

これまで申請者らが実施してきた研究では、Si(111)-7×7 清浄表面に Hf 超薄膜を作製するとそのヘテロ界 面に複数の Hf シリサイド種(HfSi<sub>x</sub>, x=1,4)が形成 し、加熱処理を行うと Hf ジシリサイド(HfSi<sub>2</sub>/Si(111)) 成分へと変化した [2-3]。また、これらの化学種は O<sub>2</sub> 曝露に対して異なる酸化活性を示すことが示唆され、 特に加熱処理後の HfSi<sub>2</sub>/Si(111)は、酸素曝露に対して 不活性であった。MOSFET 基板が高温処理プロセスを 経て形成されることを考えると、HfSi<sub>2</sub> 成分の酸化制御 や生成物の化学状態を同定することは、次世代 MOSFET の作製条件や安定動作の保証において非常 に重要である。

本研究では、HfSi<sub>2</sub>/Si(111)面上を作製し、表面界 面の酸化反応ダイナミクスと反応障壁を決定する ために異なる並進運動エネルギー(*E*,)を持つ超音 速酸素分子線(SOMB)を照射した前後の化学状態変 化を放射光軟 X 線光電子分光法(SR-XPS)で観測し た。

<u>2. 実験(方法) (Experimental)</u>

全ての実験は、放射光施設 SPring-8 の BL23SU 表面化 学実験ステーション (SUREAC2000) にて行った [4]。励 起エネルギー (hv) は、Hf 4 $f_{5/2,7/2}$ 、Si 2 $p_{1/2,3/2}$ 、および O 1s の X 線内殻光電子スペクトル (XPS) を測定できる 690 eV に設定した。[Au 4 $f_{7/2}$ 光電子ピーク (Binding energy = 84.0 eV) で補正]

Si(111)清浄表面は、化学洗浄後に 2×10<sup>-8</sup> Pa 以下に保 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 1100℃まで加熱、ゆっくりと室温 30℃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 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±0.1)×10<sup>-1</sup> Å/min.で行い、 2原子層 (ML,1ML≈2.4Å) 蒸着した。この試料を 800℃ で加熱することで HfSi<sub>2</sub>/Si(111)を作製した。

HfSi<sub>2</sub>/Si(111)試料の酸化は、SOMB 装置を用いて発生 させた SOMB を  $E_t = 0.15 \sim 1.5$  eV に段階的に変化させ、 それぞれの  $E_t$ 毎に  $1.0 \times 10^{19}$  個・cm<sup>-2</sup>照射することで酸 化状態を評価した。

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

Fig. 1 には、試料を 800℃のアニール処理した直後 に得られた(a) Hf 4f5/2, 7/2 および(b) Si 2p1/2, 3/2 XPS とそ のフィッティング結果を示している。光電子の検出角 度は表面法線方向70℃で、表面敏感な化学状態を反映 している。Hf 4f5/2, 7/2 XPS では 4f7/2 のピークが 14.6 eV 付近に現れていることから HfSi2 を形成していること が確認できる。一方、Si 2p1/2, 3/2 XPS のメインピーク は Si 基板に帰属でき、その低結合エネルギー (BE) 側に2つの Hf シリサイド成分が現れている、特に、 より低 BE 側に現れた成分が HfSi2 に帰属できる。こ れまで走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて同試料の表面 形態を観測した結果によると、800℃アニール処理に よって Hf は島として表面偏析しており、その間には Si 基板が露出していた [3]。今回の XPS の結果と比較 すると、島は主に HfSi2 状態を取っていると考えてい る。ただし、Si 基板上にも HfSi2 成分が僅かに残って いると考えている。この試料に対して異なる Etの SOMB を照射し、ピーク強度の変化から HfSi2 酸化と その酸化生成物を検討した。



**Fig. 1**. (a) Hf  $4f_{5/2}$ , 7/2, (b) Si  $2p_{1/2}$ , 3/2 photoelectron spectra obtained from HfSi<sub>2</sub>/Si(111) surface.



**Fig. 2.** Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  photoelectron spectra obtained from oxidized HfSi<sub>2</sub>/Si(111) surface after irradiations of SOMB with  $E_t = (a) 0.15$  eV and (b) 1.5 eV.



**Fig. 3**. An area ratio of Hf oxides to total Hf compounds on Si substrate obtained from Hf  $4f_{5/2, 7/2}$  photoelectron spectrum, which measured after irradiation of SOMB with  $E_t = 0.15, 0.39, 0.47, 0.75, 1.00$ , or 1.50 eV.

Fig. 2 は、 $E_t = 0.15$ , 1.50 eV の SOMB をそれぞれ同じ 分子数照射した後に得られた Hf 4 $f_{5/2, 7/2}$  XPS である。 SOMB の  $E_t$ が増大するとより酸化が進行し、HfSi<sub>2</sub>の高 BE 側に複数の Hf サブオキサイド成分が生じていること が分かる。また、 $E_t = 0.39, 0.47, 0.75, 1.00$  eV の SOMB



**Fig. 4**. An area ratio of HfSi<sub>2</sub> species to Si bulk component obtained from Si  $2p_{1/2, 3/2}$  photoelectron spectrum, which measured after irradiation of SOMB with  $E_t = 0.15, 0.39, 0.47, 0.75, 1.00$ , or 1.50 eV.

照射後に得られた結果も同様のフィットを行った。 Fig. 3 には、(酸化した Hf 成分のピーク面積/ Hf 4f<sub>5/2</sub>, 7/2 ピークの全面積) で求めた全 Hf 成分中における酸 化成分の存在比率を E<sub>t</sub>毎にプロットした。SOMB の E<sub>t</sub> が 0.15~0.47 eV では Hf の約 30%以下が酸化している が、0.75 eV を越えたところで酸化成分の存在比が 30% 以上となり酸化の進行が確認できた。

Fig. 4 には、異なる  $E_t$  (0.15, 0.39, 0.47, 0.75, 1.00, 1.50 eV)の SOMB を照射後に得られた Si  $2p_{1/2, 3/2}$  XPS を Fig. 1 (b)と同様のフィットした後に(HfSi<sub>2</sub>成分の面積 /Si bulk 成分の面積)で求めた面積比率の変化を  $E_t$ に 対してプロットした結果を示した。Fig. 3 同様に  $E_t$ が 0.75 eV を越えたところで面積比率に変化が観測され Si bulk に対する HfSi<sub>2</sub>成分の強度比が減少した。個々 には示していないが、フィッティングの結果によると、  $E_t = 0.75$  eV 以上では主に Si 基板の酸化進行による Si<sup>3+,</sup> <sup>4+</sup>成分の成長と HfSi<sub>2</sub> の酸化に由来するとか考えられ る高酸化状態の Hf シリケート(Hf-Si-O)ピークの成 長が観測された。これは、 $E_t$ の増加によって第 2 層目 の酸化が起こり始めていることを示唆している。

また、Fig. 5 は、 $E_t = 0.15$ , 1.50 eV の SOMB を同じ 分子数照射した後に得られた O 1s XPS とフィッティ ングの結果である。SOMB の  $E_t$ の増大で SiO<sub>2</sub> 中の O 成分量が増加し、その低 BE 側に Hf-O-Si 由来の酸素 種が現れていることが分かる。これまでの研究による と、Hf-O-Si に由来する酸素種はその存在する場所が



**Fig. 5.** O 1*s* photoelectron spectra obtained from oxidized HfSi<sub>2</sub>/Si(111) surface after irradiations of SOMB with  $E_t = (a) 0.15$  eV and (b) 1.5 eV.

HfO2 近傍と Si 基板近傍で異なることが分かっている。 Fig. 5 中に現れた Hf-O-Si 成分は、Si 基板近傍で生じる 成分であることから、HfSi2 成分の酸化は主に Si 基板上 に残った成分の酸化で、深さ方向に対して酸化活性が異 なることを示唆している。一方で、Fig.2 で HfSi2の多く が酸化しなかったのは、島状 HfSi2 が酸化に対して不活 性であることを示唆している。

以上の結果は、 $E_t = 0.47 \text{ eV}$ 以下の SOMB 曝露では Si 基板上にできた表面第 1 層の HfSi<sub>2</sub> が部分酸化し、 $E_t =$ 0.75 eV を越えると第 2 層目の酸化が進行しすることを 明らかにすることができた。島形成した HfSi<sub>2</sub> はほとん ど酸化しないことから高温処理ではこのような塊状成 分の形成を抑えることが重要だと考えられる。

## <u>4. その他・特記事項(Others)</u>

## 参考文献

- [1] A. Kingon et al., Nature 406 (2000) 1032-1038.
- [2] T. Kakiuchi et al., Surf. Sci. 693 (2020) 121551 (8 pages).
- [3] T. Kakiuchi et al., Surf. Sci. 701 (2020) 121691 (8 pages).

[4] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, Jpn. J. Appl. Phys. 1999, 38, 642–645.

## 謝辞

本研究は愛媛大学研究活性化事業特別チャレンジ 支援の助成によって行われました。また、本研究の実 施に際して日本原子力研究開発機構物質科学研究セ ンター放射光エネルギー材料研究ディビジョンアク チノイド化学研究グループ特定課題推進員坂本徹哉 様に大変なご支援を頂きました。心よりお礼申し上げ ます。