

低速電子回折と電子分光法による
Hf 蒸着 Si(110)-16×2 シングルドメイン表面の研究
Hafnium Adsorption on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface
Studied by Low Energy Electron Diffraction and Electron Spectroscopy

垣内拓大^{1,*}, 桂木拓摩¹, 中納祐二¹, 間瀬一彦^{2,3}

¹愛媛大学理学部化学科, 〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Takuhiro kakiuchi^{1,*}, Takuma katuragi¹, Nakano yuuzi¹, and Kazuhiko mase^{2,3}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama,
Ehime 790-8577, Japan

²Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801,
Japan

1 はじめに

Si(110)の清浄表面は、長期的な 16×2 構造を示す特異的なシングルドメイン (SD) 構造を形成し、表面ホール移動度は Si(100)面と比較しておおよそ 2 倍である。Si(110)-16×2 清浄表面の構造にたいしては、これまで様々なモデルが提唱されてきたが [1-6], Sakamoto らが報告した Adatom-Buckling (AB) モデルが有力視されている [6]。AB モデルでは、化学状態の異なる 5 つの表面サイト (SC1 : buckled upper atoms with DB in the first layer, SC2 : both unbuckled atoms with DB in the first layer and Atoms with DBs in the second layer, SC3 : atoms without DB in the first (and second) layer, SC4 : adatoms with DB, および SC5 : buckled lower atoms with DB in the first layer) とそれらに局在する 4 つの表面準位 S_1 - S_4 が存在する [6]。この特異な表面構造を次世代 MOS-FET 構造に応用することができれば、原子スケールでの 3 次元のトライゲート型トランジスタの開発が期待できる。

一方、MOS-FET の超薄膜化によって従来の SiO₂ ゲート絶縁膜で生じるリーク電流を抑制するため、新規ゲート絶縁膜材料 (高誘電体材料 : High- k 材料) である二酸化ハフニウム (HfO₂) に注目があつまっている [7]。近年、Si 単結晶表面上に直接 HfO₂ 薄膜 (HfO₂/Si) を作るよりも、界面にハフニウム (Hf) 層を挿入して HfO₂ 膜 (HfO₂/Hf/Si) を作製することによって膜構造の質が改善される可能性を示唆する論文が報告された [8]。

そこで、本研究では Si(110)-16×2 SD 清浄表面上に Hf を蒸着した後の表面化学状態、表面構造の変化と表面物性について、X 線光電子分光法 (XPS)、及び光電子-オージェ電子コインシデンス分光法 (PEACS)、低速電子回折 (LEED) 法を用いて評価した。

2 実験

Si(110)-16×2 SD は、 5×10^{-8} Pa の超高真空中で [1 $\bar{1}$ 2] 方向に通電加熱して、1300°C 前後のフラッシング、930°C で 3 秒、660°C で 30 秒、650°C で 10 分間のアニール処理をすることで作製した。Si(110)-16×2 SD の清浄表面の表面 SD 構造は、LEED 像を観測することで確認した。Hf は市販の金属蒸着源 (株) AVC, AEV-11) を用いて蒸着した。Hf の蒸着条件は、AEV-11 の蒸着レートモニター電流が 50 μ A で一定になるようにセットし、Si(110)-16×2 SD 清浄表面へ 20 秒、2 分、10 分、50 分間蒸着した以下、この試料を Hf/Si(110)と表記する。Hf を 50 分蒸着した時の蒸着量は、水晶振動子を用いた膜厚測定により約 4 Å 程度であった。Hf の 1 原子層が、2.4 Å であることから少なくとも 1 層以上の Hf が堆積していると考えられる。50 分蒸着した Hf/Si(110)については、 $5 \sim 7 \times 10^{-8}$ Pa の超高真空中で 650 °C のアニール処理を 30 分間行った。Hf/Si(110)の表面構造は、すべて試料作製直後およびアニール処理後に観測した。

Hf/Si(110)の Si 2*p* X 線光電子スペクトル (XPS)、価電子帯の XPS、および Si 2*p* 光電子-Si L₂₃VV オージェ電子コインシデンス (Si-2*p*-Si-L₂₃VV PEACS) スペクトルは、放射光施設 Photon Factory の BL-11D に設置した電子-電子-コインシデンス (EEICO) 分光装置を用いて測定した。EEICO 分光装置は、同軸対象鏡型電子エネルギー分光器 (ASMA)、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA)、飛行時間型イオン質量分光器 (TOF-MS) などから構成されている。軟 X 線放射光は、エネルギー 130 eV (Si 2*p* イオン化) もしくは 70 eV (Hf 4*f* イオン化) に設定して照射した。

Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS 測定においては、DP-CMA で Si- $L_{23}VV$ オージェ電子を検出し、マルチチャンネルスケーラー (MCS) のトリガーシグナルとした。そして、ASMA で同試料からほぼ同時に放出された Si 2p 光電子を MCS の入力シグナルとして検出することで Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルを測定した。

3 結果および考察

Si(110)- 16×2 清浄表面と Hf を 20 秒, 2 分, 10 分, 及び 50 分間蒸着して得られた Hf/Si(110) の Si 2p 光電子スペクトルを Fig. 1 に示す。Hf 蒸着するごとに、Si 2p 光電子スペクトルに若干の変化が観測された。これは、Hf 蒸着により表面サイト SC1-SC5 が消失することに由来していると考えられる。

Si(110)- 16×2 清浄表面の Si 2p 光電子スペクトルを、Voigt 関数を用いて 5 つの表面サイト SC1-SC5 と Bulk サイトに成分分離した結果を Fig. 2 に示す。フィッティングにおいては各ピークにおける Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の spin-orbit coupling 分裂幅は 0.6 eV, Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の強度比 (Si- $2p_{1/2}$ / Si- $2p_{3/2}$) は 0.5 に固定した。全てのピークのローレンツ幅は 0.08 eV に固定し、ガウス幅は 0.30-0.35 eV とした。Si-2p Bulk を基準とした各表面サイト SC1-SC5 の表面ケミカルシフト (SCLS) 量は文献値[6]で固定した (Fig. 2 中のテキスト参照)。

ついで、Hf 蒸着によって変化した Hf/Si(110) 表面の化学状態を観測するために Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルの測定を行った。Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルは、電子脱出深さが通常の光電子分光法よりも浅いので、表面第一層の化学状態の変化を分析できる。Fig. 3 の白丸と実線で示したスペクトルは、4-Å-Hf/Si(110) 試料表面から得られた Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルである。一方、破線のみで示したスペクトルは、同試料から得られた通常の Si 2p 光電子スペクトルである。4-Å-Hf/Si(110) 試料表面から得られた Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルを Voigt 関数でフィッティングすると SC1-SC5 サイト

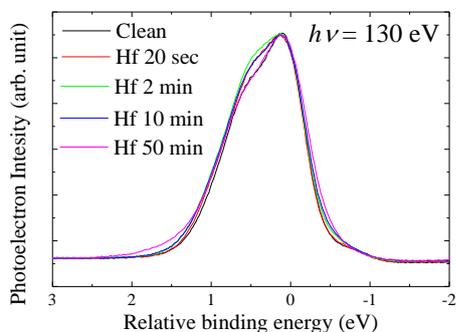


Fig. 1. Si 2p photoelectron spectrum of clean Si(110)- 16×2 surface and Si(110) surface exposed to Hf vapor for 20 sec, 2 min, 10 min, and 50 min.

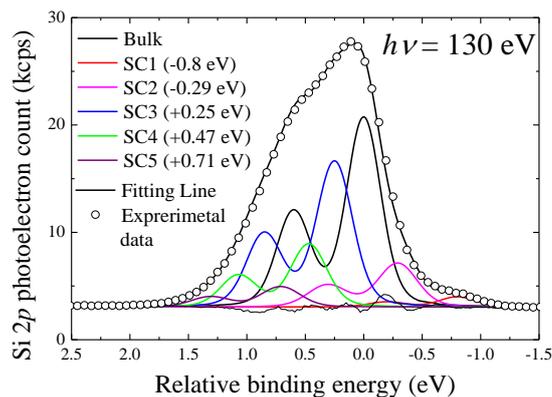


Fig. 2. Si 2p photoelectron spectrum of clean Si(110)- 16×2 surface.

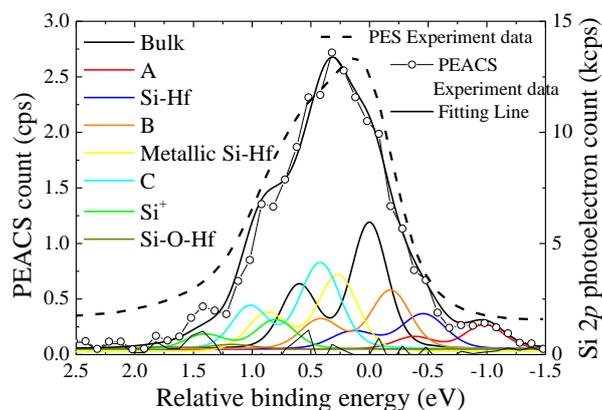


Fig. 3. Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS spectrum of Si(110) surface exposed to Hf vapor for 50 min.

は消失し、バルクサイトを除いた新たな 7 つのピークが出現した。7 つのピークは、Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS スペクトルで観測されたショルダーピーク位置付近に設定した。全てのピークにおける Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の spin-orbit coupling 分裂幅, Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の強度比, 全てのピークのローレンツ幅は、Si(110)- 16×2 清浄表面の場合と同じである。このうち、Hf 吸着由来の Si サイトは低結合エネルギー側から Si-Hf (SCLS: -0.46 eV), Metallic Si-Hf (SCLS: -0.27 eV), Si-O-Hf (SCLS: $+1.17$ eV) サイトである [8, 9]。また、Hf 蒸着中に蒸着源付近から脱離した H_2O が Si(110)- 16×2 SD 清浄面上に吸着したであろうと考えられる Si^+ (SCLS: $+0.80$ eV) が出現した。残りのピーク A (SCLS: -0.98 eV), B (SCLS: -0.18 eV), および C (SCLS: $+0.42$ eV) の帰属は不明である。しかし、B と C は、その強度は十分に強く、SC2 および SC4 にそれぞれ SCLS が近いために Hf 吸着によって表面サイトの化学状態が僅かに変化したものだと考えられる。

Fig. 3 で得られたフィッティング結果をもとに Hf の蒸着時間が 20 秒, 2 分, 10 分, および 50 分の Hf/Si(110) 面について同様のフィッティングを行った。全てのピークにおける Si- $2p_{3/2}$ と Si- $2p_{1/2}$ の spin-orbit

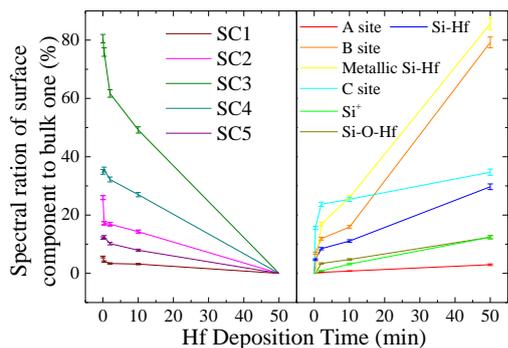


Fig. 4. Each Si-2p spectral weight vs Hf deposition time.

coupling 分裂, Si-2p_{3/2} と Si-2p_{1/2} の強度比, 全てのピークのローレンツ幅は, Si(110)-16×2 SD 清浄表面の場合と同じである。Fig. 4 は, Hf の蒸着時間の変化に対して, 各ピーク面積の強度変化をプロットした図である。左側が Hf 蒸着による Si(110)-16×2 清浄表面の表面サイト SC1-SC5 の変化を示し, 右側が新たに出現した 7 つのピークの変化である。Hf 蒸着に伴って, SC1-SC5 が単調に減少し, 新たな 7 つのピークは増加している。この結果は Hf が SC1-SC5 にランダムに吸着していることを示唆している。

Fig. 5 は, Si(110)-16×2 SD 清浄表面と Hf を 20 秒, 2 分, 10 分, 及び 50 分間蒸着して得られた Hf/Si(110) 面の価電子帯の光電子スペクトルである。Hf の蒸着量が増えると, 6 eV 付近のピークの強度が増大していることが分かる。これは, Si 2p 光電子スペクトルで観測された水の吸着による酸化と Hf の吸着による影響であると考えられる。また, Si(110)-16×2 SD 清浄表面の表面サイトに局在した最も低結合エネルギー側 (0 eV 付近) のエネルギー準位は, Hf の蒸着によって消失している。この結果は, Hf 蒸着後の Si(110) 表面は固体内部と同様の半導体性質を持つことを示している。

また, Hf を蒸着させた直後の表面構造を LEED で

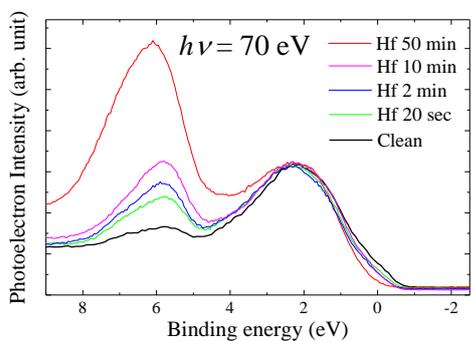


Fig. 5. Valence photoelectron spectrum of clean Si(110)-16 × 2 surface and Si(110) surface exposed to Hf of 20 sec, 2 min, 10 min, and 50 min.

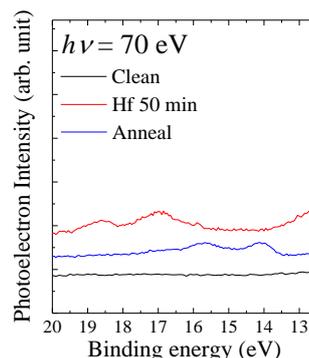


Fig. 6. Hf 4f_{7/2} and 4f_{5/2} Valence photoelectron spectrum obtained from clean Si(110)-16×2 SD surface and 4-Å-Hf/Si(110) surface before and after annealing at 650 °C.

観測したところ, Hf の蒸着時間が 10 分以下では Si(110)-16×2 の表面構造が徐々に消失し, 1×1 構造へと変化した。しかし, Hf を 50 分間蒸着すると 16×2 の LEED パターンは消失した。

4-Å-Hf/Si(110) 表面の蒸着直後とアニール処理後の Hf 4f_{5/2} と Hf 4f_{7/2} の光電子スペクトルを Fig. 6 に示す。比較のために Si(110)-16×2 SD 清浄表面で同じ励起エネルギーで測定した運動エネルギー領域のスペクトルも示した。Hf 蒸着によって現れた Hf 4f_{5/2} と Hf 4f_{7/2} の光電子ピークは, アニール後に低結合側へシフトしている。これは, 650 °C では酸素が脱離することは考えられないので, アニール処理によって酸素が結合している位置に変化が生じたためだと推測している。Fig. 7 に 4-Å-Hf/Si(110) 面の蒸着直後とアニール処理後の Si 2p 光電子スペクトルを示す。アニール処理をすることで, 高結合エネルギー側の酸化に由来する Si 成分が分布する運動エネルギー領域の強度が減少している。この結果もアニールによる酸素の結合位置の変化を示唆している。

また, 表面構造の消失していた 4-Å-Hf/Si(110) 表面をアニールした結果, Si(110)-16×2 基板の構造を

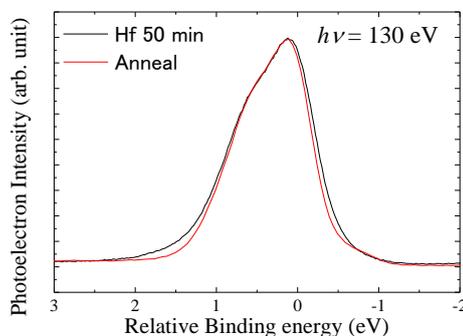


Fig. 7. Si-2p photoelectron spectrum of clean Si(110)-16×2 surface and Hf/Si(110) surface annealed at 650 °C.

反映した $[1\bar{1}2]$ および $[\bar{1}12]$ に走るスポットがぼんやりと現れ、それに加えて $[001]$ 方向にも回折パターンの線が走るような LEED 像が得られた。これは、アニール処理によって表面構造が変化することを示している。

4 まとめ

Si(110)- 16×2 SD 清浄表面に Hf を蒸着させると、SC1-SC5 の表面サイトにランダムに吸着し、新たに7つの表面サイトが現れた。また、Hf を蒸着させると、Si(110)- 16×2 SD 清浄表面の表面サイト SC1-SC5 に局在していた表面準位 S_1 - S_4 が消失し、Si(110)表面は半導体的になることが分かった。また、Hf $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$ および Si $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ の光電子スペクトルにアニール処理によって酸素の状態が変化することを示唆する結果が得られた。

Hf の蒸着量を徐々に増やしていくと 16×2 構造は 1×1 構造へと変化し、Hf を 4 \AA 程度蒸着させると 16×2 構造は消失することが分かった。一方で、この試料をアニール処理すると Si(110)- 16×2 基板の構造を反映した $[1\bar{1}2]$ および $[\bar{1}12]$ に走るスポットがぼんやりと現れ、それに加えて $[001]$ 方向にも回折パターンが現れた。

今後は、アニール温度を調整することによって Si(110)基板の SD 構造を反映するような Hf/Si(110)膜を作製し、その表面界面物性を明らかにしたい。

謝辞

本研究は、科学研究費基盤研究 (B) 24360021, 公益財団法人日揮・実吉奨学会, 公益財団法人村田学術振興財団の助成を受けて実施いたしました。実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2013G019 のもとに行われました。心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] H. Ampo, S. Miura, K. Kato, Y. Ohkawa, and A. Tamura, *Phys. Rev. B* **34**, 2329 (1986).
- [2] W. E. Packard and J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **55**, 15643 (1997).
- [3] T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **61**, 3006 (2000).
- [4] A. A. Steckolnikov, J. Futhmuller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136104 (2004).
- [5] N. D. Kim, Y. K. Kim, C.-Y. Park, H. W. Yeom, H. Koh, E. Rotenberg, and J. R. Ahn, *Phys. Rev. B* **75**, 125309 (2007).
- [6] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 245304 (2009).
- [7] H. T. Johnson-Steigleman, A. V. Brinck, S. S. Parihar, and P. F. Lyman, *Phys. Rev. B* **69**, 235322 (2004).

- [8] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and G. L. Liu, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 487 (2005).
- [9] J.-H. Lee, *Thin. Solid. Films.* **472**, 317 (2005)

* kakiuchi.takuhiro.mc@ehime-u.ac.jp