

Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製したハフニウムシリサイドおよび酸化ハフニウム超薄膜の界面を選別した局所価電子状態

Local Valence Electronic State at Interface of Ultrathin Hafnium Silicide and Hafnium Dioxide Films Fabricated on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

垣内拓大^{1,*}, 池田恭平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 2-5²物質構造科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1³総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
Takuhiro Kakiuchi^{1,*}, Kyohei Ikeda¹, and Kazuhiko Mase^{2,3}¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577, Japan² Institute of Materials Structure Science, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan³ SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801, Japan

1 はじめに

MOS-FET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) の開発では、ムーアの法則に従った素子の極小化が原子スケールにまで達し、SiO₂ ゲート絶縁膜領域で発生する直接リーク電流が問題となってきた。このため、多くの研究者らによって新規ゲート絶縁膜構造の開発や新規ゲート絶縁膜材料の探索に関する研究が行われている。

Si(110) 清浄表面は、長周期の 16×2 シングルドメイン (SD) 構造を形成し (以下、Si(110)-16×2 SD)、近年、5 つの表面サイトから形成される Adatom-Buckling (AB) モデルが提唱された [1]。この Si(110)-16×2 SD 表面のホール移動度は、Si(100) 面と比較して約 2 倍高いため MOS-FET の次世代基板材料として注目を集めている。一方、SiO₂ ゲート絶縁膜に代わる新規ゲート絶縁膜材料として、バンドギャップが広く誘電率が大きい二酸化ハフニウム (HfO₂) に注目が集まっている。ここで、特異な Si(110)-16×2 基板の SD 構造を保持した状態で HfO₂ 絶縁膜を作製することができれば、近年注目を集めている三次元の新規 MOS-FET 構造の原子スケールでの応用に向けた開発指針を得られることが期待できる。

そこで、本研究では Si(110)-16×2 清浄表面に Hf を蒸着させ、さらに酸化させたときの表面・界面の化学状態、表面構造、局所価電子状態について、X 線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (APECS) および低速電子線回折 (LEED) 法を用いて評価した。

2 実験

Si(110)-16×2 SD 清浄表面は、 5.0×10^{-8} Pa の超高真空槽内で [11̄2] 方向に電流を流すことで 1260°C のフラッシング、930°C で 3 秒、60 秒かけて 660°C ま

で下げて 30 秒間のアニール、650°C まで下げて 10 分間のアニールを行うことで作製した。作製した Si(110) 清浄表面の LEED 像を観測し、16×2 の SD 構造を確認した。

Hf の蒸着は、AEV-11 (株AVC 製) を使用した。蒸着レートを水晶振動子を用いて算出したところ 4.1×10^3 Å/sec であった。Hf を 40 分間蒸着することにより、Hf の膜厚が約 10 Å 程度の試料を作製した。Hf の 1 原子層が 2.4 Å であることから、約 4 層堆積していると考えられる。40 分間蒸着した試料に、O₂ (純度: 99.5%) を 200 Langmuir (L, 1L = 1.33×10^{-4} Pa · sec) 導入し、700°C でアニール処理を行った。さらに、その後 700°C でアニール処理、再び O₂ を 200 L 導入した。

作製したすべて試料の表面構造は LEED を用いて観測した。

光電子スペクトル (PES) および Si-L₂₃VV オージェ電子-Si 2p 光電子コインシデンススペクトル (Si-L₂₃VV-Si-2p APECS) の測定は、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) 分光装置を用いて行った [2]。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 線のエネルギーは 130 eV に固定した。

Si-L₂₃VV-Si-2p APECS の測定では、試料界面の特定化学状態にある Si 原子から放出された Si 2p 光電子を EEICO 分光装置の DP-CMA によって分光、検出したのちマルチチャンネルスケaler (MCS) の入力シグナルとする。一方で、ほぼ同時に放出された Si L₂₃VV オージェ電子を ASMA で分光、検出し、100 nsec の遅延回路を経たのちに MCS の入力シグナルとして入力する。

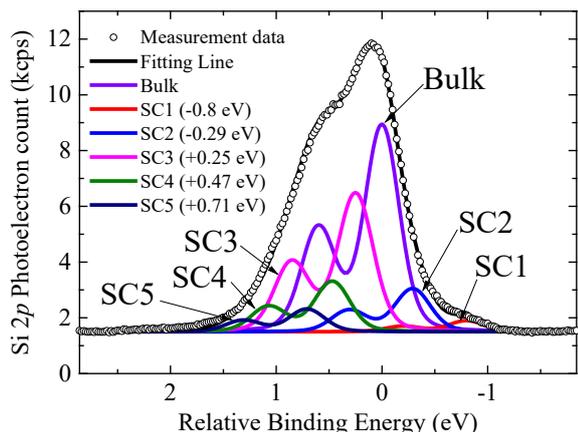


図 1: Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p XPS と Voigt 関数による Fitting 結果

Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS によって、試料の表面界面基板から放出されほぼ同じ運動エネルギー領域に重なって分布している Si $L_{23}VV$ オージェ電子スペクトル (AES) から、特定化学状態にある Si 原子から放出された Si $L_{23}VV$ AES のみを選別して測定することができる。

また、Si- $L_{23}VV$ -Si-2p APECS と同時に通常の Si- $L_{23}VV$ オージェ電子スペクトルを測定した。これを single Si $L_{23}VV$ AES と表記する。

3 結果および考察

図 1 は、Si(110)-16×2 SD 清浄表面から得られた Si 2p PES と Voigt 関数を用いて SC1-SC5 の表面サイトと Bulk サイトに成分分離した結果である [1]。各ピークにおける Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit coupling の分裂幅は 0.6 eV、Si $2p_{1/2}$ と Si $2p_{3/2}$ の強度比 (Si $2p_{1/2}$ / Si $2p_{3/2}$) は 0.5、ローレンツ幅は 0.08 eV、ガウス幅は 0.34 ~ 0.35 eV としてフィッティングを行った。Si 2p Bulk を基準とした各表面サイト SC1-SC5 までのケミカルシフト量は文献値で固定し、図 1 中に示した [1]。本研究では、この Si(110)-16×2 SD 清浄表面に対して Hf の蒸着を行った。

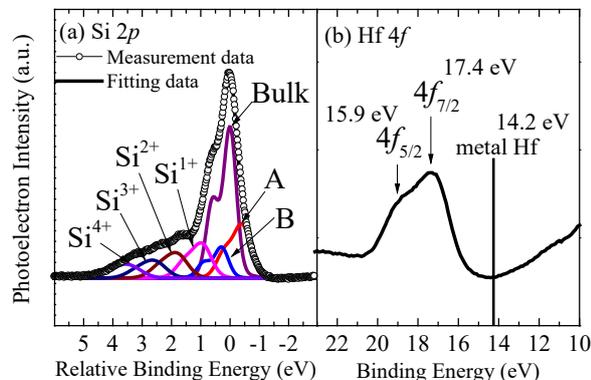


図 2: HfO_x/SiO_x/Si(110)の (a) Si 2p PES と Voigt 関数による Fitting 結果、および (b) Hf 4f PES。

図 2 (a)は、Si(110)-16×2 SD 清浄表面に Hf を 10 Å 蒸着させたときの Si 2p PES と Voigt 関数を用いてフィッティングした結果である。SC1-SC5 の表面サイトが消失し、酸化に由来する Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、および Si⁴⁺のサイトが現れた。これに加え、Hf の蒸着によって生じたと考えられるピーク (A、B) が現れた。Si 2p Bulk を基準とした A、B、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、および Si⁴⁺のケミカルシフト (ガウス幅) は、-0.42 (0.62)、+0.29 (0.51)、+0.94 (0.69)、+1.79 (0.79)、+2.55 (0.85)、+3.44 eV (0.96) とした [3-5]。また、Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit coupling の分裂幅は 0.6 eV、Si $2p_{3/2}$ / Si $2p_{1/2}$ は 0.5、ローレンツ幅は 0.08 eV に固定した。

図 2 (b)は、同試料の表面から得られた Hf 4f PES である。Hf 4f PES では、金属状態における Hf $4f_{5/2}$ および $4f_{7/2}$ の結合エネルギー 15.9 eV および 14.2 eV から 3.2 eV 高結合エネルギー側にシフトした位置にピークが現れた。これは蒸着中に Hf が酸化してしまっていることを示している。一方、HfO₂ のケミカルシフト量の文献値 (3.7 eV) よりも小さいことから Hf が酸化中間状態 (HfO_x) となっていると考えられる [5]。Hf 蒸着中の超高真空槽内の圧力は、~1 × 10⁻⁷ Pa 以下と超高真空であったが、酸化の原因は蒸着源近傍に付着していた H₂O などの影響や、超高真空中で十分なガスを行ったものの Hf 試料そのものが僅かに酸化していたことが考えられる。この試料の表面は、Si(110)清浄表面の 16×2 SD 構造が完全に消失し、回折パターンを示さなかった。この試料を HfO_x/SiO_y/Si(110)と表記する。

次に、図 3 (a)に HfO_x/SiO_y/Si(110)に O₂ を 200 L 導入した試料の Si 2p PES とフィッティング結果を示す。フィッティングの条件は、各ピークの強度以外図 2 (a)の条件と同じである。図 2 (a)と比較して、高価数の Si⁴⁺と Si³⁺のピーク強度が僅かに強くなっていることから、Si(110)基板の酸化が僅かに進行していることが分かる。図 3 (b)は、同試料表面の Hf 4f PES である。Hf 4f のピークが高結合エネルギー側に

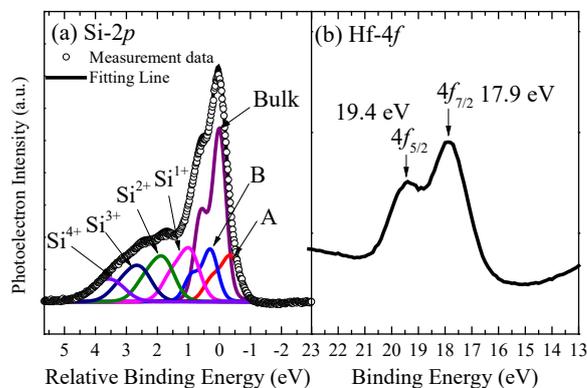


図 3: HfO_x/SiO_x/Si(110)の (a) Si 2p PES と Voigt 関数による Fitting 結果、および (b) Hf 4f PES。

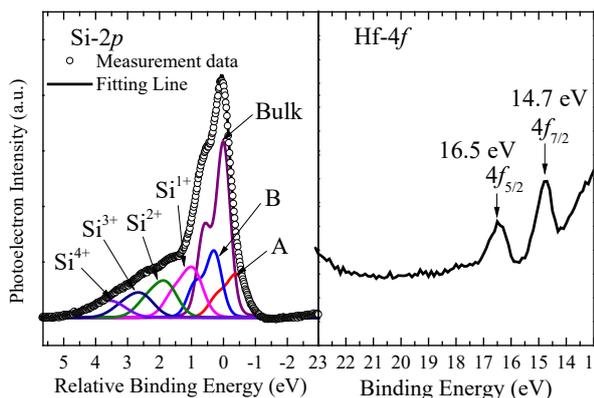


図 4: Hf-Si/SiO_x/Si(110)をの (a) Si 2p PES と Voigt 関数による Fitting 結果および (b) Hf 4f PES.

0.5 eV シフトし線幅が細くなっていることから、酸化が進行し HfO₂ に変化したことが分かる。この試料を HfO₂/SiO_x/Si(110) と表記する。また、HfO₂/SiO_x/Si(110)の表面は、LEED 像を示さなかったことから表面の HfO₂ はアモルファス状態であると考えられる。

次に HfO₂/SiO_x/Si(110) を 700°C でアニール処理し、その後再び O₂ を 200 L 導入した試料を作製した。図 4 (a)は、同試料の Si 2p PES と Voigt 関数によるフィッティング結果である。Si(110)基板の酸化に由来する Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、および Si⁴⁺のピークと Hf の蒸着によって生じたと考えられるピーク A、B が現れた。A、B、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、および Si⁴⁺のケミカルシフト量は、-0.37、+0.29、+0.94、+1.79、+2.55、+3.44 eV であった。

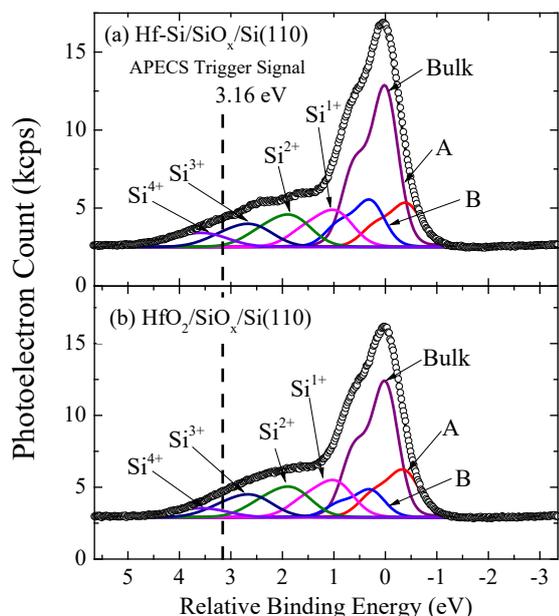


図 5: (a)Hf-Si/SiO_x/Si(110) および (b)HfO₂/SiO_x/Si(110)の界面を選別した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS のトリガー位置

図 4 (b)は、Hf 4f PES である。酸素を導入した後もかわらず、Hf 4f 光電子ピークは酸化状態を示さず、金属 Hf 4f の内殻準位 (14.2 eV) よりも 0.5 eV 高結合エネルギー側に現れた。これは Hf シリサイド (Hf-Si) の状態になっていることを示している。以上より、この試料は Hf-Si/SiO_x/Si(110)と表記する。

Hf-Si/SiO_x/Si(110)の LEED 像は、Si(110)基板に由来する 16×2 の Double domain 構造が現れた。ただし、そのスポットはぼんやりと [1̄1̄2]ドメイン方向に伸びていたことから、Hf が島状になり Si(110)基板表面が一部露出して現れたものだと考えられる。

図 3 と 4 より、表面に蒸着した Hf の化学状態が Hf-Si と HfO₂ と異なるが、界面は SiO_x の状態を示す試料の同じ化学状態を示す SiO_x 界面を選別した局所価電子状態を Si-L₂₃VV-Si-2p APECS を用いて測定した。

図 5 は、(a) Hf-Si/SiO_x/Si(110) および (b) HfO₂/SiO_x/Si(110)の Si 2p PES である。図中の Bulk の Si 2p を基準にした相対的結合エネルギー (ReBE) が +3.16 eV 付近に示した破線は、Si-L₂₃VV-Si-2p APECS を測定する時に用いたトリガーシグナル位置である。このトリガーシグナル位置での各 Siⁿ⁺成分の割合は、両サンプル共に Si²⁺が 7 %、Si³⁺が 54 %、Si⁴⁺が 40 %であった。

図 6 (a)および(b)のシンボルと実線は、順に Hf-Si/SiO_x/Si(110)および HfO₂/SiO_x/Si(110)の Siⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) 界面を選別した Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS である。同図中の赤の実線は、singles Si L₂₃VV AES である。Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS のスペクトル構造と singles Si L₂₃VV AES のそれは大きく異なっていることから、Siⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) 界面成分を選別した Siⁿ⁺ L₂₃VV AES を測定できたことが分かる。また、両試料から得られた Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS を比較すると、ピークが現れる位置は同じであるが、Hf-Si/SiO_x/Si(110)のスペクトル幅が HfO₂/SiO_x/Si(110)のそれよりも僅かに広がっている。Si L₂₃VV AES は価電子帯から放出されているため、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS の線幅の広がりには価電子帯の分布の広がりを示している。これは、同じ化学状態の界面 Siⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) であったとしても表面に蒸着した Hf の化学状態が異なればその局所価電子状態が異なることを示している。

特に我々は、界面物性に大きな影響を与える価電子帯上端 (Valence Band Maximum: VBM) のエネルギー準位 (BE_{VBM}) の違いを定量的に議論するため、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS のカットオフの運動エネルギー (AeKE_{cutoff}) に注目した。AeKE_{cutoff} は、Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS の強度が 20 ~ 80 %の領域を線形フィット (それぞれのスペクトル中の緑色の直線) し、得られた直線と x 軸との交点と定義した。このようにして得られた HfO₂/SiO_x/Si(110)と Hf/SiO_x/Si(110)の AeKE_{cutoff} の値は -0.2 ± 1.3 eV、+3.6 ± 1.6 eV であった。

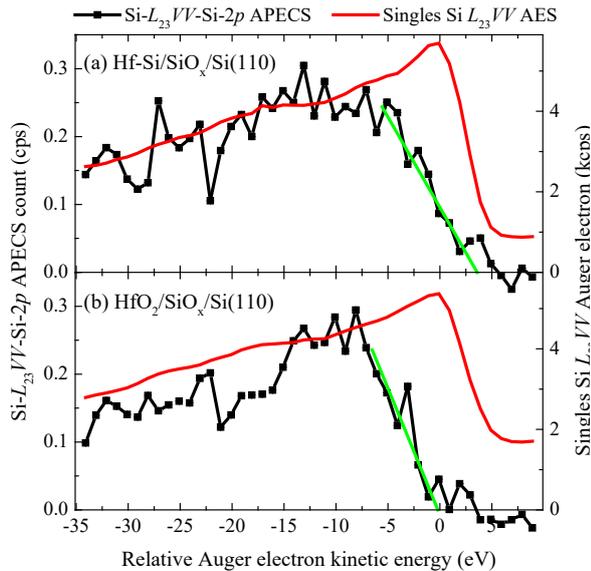


図 6: (a) Hf-Si/SiO_x/Si(110) および (b) HfO₂/SiO_x/Si(110)の Si-L₂₃VV-Siⁿ⁺-2p APECS ($n = 2, 3, 4$)。

$AeKE_{\text{cutoff}}$ を持つオージェ電子は、 BE_{VBM} から放出されるため、

$$AeKE_{\text{cutoff}} = BE_{\text{Si } 2p} - BE_{\text{VBM}} - BE_{\text{VBM}} - H + R - \phi - (1)$$

ここで、 $BE_{\text{Si } 2p}$ は Si 2p 内殻準位の結合エネルギー、 H は hole-hole 相互作用エネルギー、 R は緩和エネルギー、 ϕ は仕事関数である。ここで、同じ化学状態にある SiO_x界面において H と R がほとんど同じであると仮定すると、Hf-Si/SiO_x/Si(110)と HfO₂/SiO_x/Si(110)の BE_{VBM} の差は

$$BE_{\text{VBM}}^{\text{Hf-Si/SiO}_x/\text{Si}(110)} - BE_{\text{VBM}}^{\text{HfO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}(110)} = \frac{1}{2} \left(AeKE_{\text{cutoff}}^{\text{Hf-Si/SiO}_x/\text{Si}(110)} - AeKE_{\text{cutoff}}^{\text{HfO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}(110)} \right) - (2)$$

で表される。(2)式より得られた $BE_{\text{VBM}}^{\text{Hf-Si/SiO}_x/\text{Si}(110)} - BE_{\text{VBM}}^{\text{HfO}_2/\text{SiO}_x/\text{Si}(110)}$ は、 1.9 ± 1.2 eVであった。これは、Hf-Si/SiO_x/Si(110)の BE_{VBM} は HfO₂/SiO_x/Si(110)のそれよりも 1.9 ± 1.2 eV フェルミ準位側にシフトしていると考えられる。両試料の違いが Hf の状態にあることから、同じ化学状態の界面 SiO_xであっても、表面に積層した Hf 層の化学状態によって BE_{VBM} に変化が生じるものと考えられる。

4 まとめ

本研究では、Si(110)-16×2 SD 表面を保持した Hf もしくは HfO₂ 超薄膜を作製することはできていないものの Hf-Si/SiO_x/Si(110)と HfO₂/SiO_x/Si(110)の化学状態を示す超薄膜を作製することができた。前者の表面構造は、Hf-Si が島状となり表面に露出した Si(110)基板部分が Double domain 構造となっている。後者の表面構造は、アモルファスな HfO₂ 薄膜だと考えられる。

これら作製した試料の、同じ界面組成を示す SiO_xを選別した局所価電子状態を Si-L₂₃VV-Si-2p APECS を用いて測定したところ、Hf-Si/SiO_x/Si(110)と HfO₂/SiO_x/Si(110)の $AeKE_{\text{cutoff}}$ が順に $+3.6 \pm 1.6$ eV および -0.2 ± 1.3 eV であった。これは、前者の BE_{VBM} が後者のそれよりも 1.9 ± 1.2 eV フェルミ準位側にシフトしているためだと考えられる。 BE_{VBM} のシフトの原因は、SiO_xに隣接する Hf の化学状態と表面構造に由来すると考えられる。

謝辞 (オプション)

本研究は、科学研究費若手研究 (B) 26870416、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 2015G011 のもとに行われました。心より厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 245304 (2009).
- [2] T. Kakiuchi, S. Hashimoto, N. Fujita, K. Mase, M. Tanaka, and M. Okusawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 749 (2008) [in Japanese].
- [3] Y. Hoshino, Y. Kido, K. Yamamoto, S. Hayashi and M. Niwa, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2650 (2002)
- [4] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, and A. Taleb-Ibrahimi, *J. Non-Cryst. Sol.* **280**, 150-155 (2001)
- [5] 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).

成果

1. 垣内拓大、池田恭平、長岡伸一、間瀬一彦、“Si(110)-16×2 シングルドメイン表面上に作製した Hf および HfO₂ 超薄膜の界面を選別した局所価電子状態”、2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ (第 33 回 PF シンポジウム)、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)。
2. 垣内拓大、桂木拓磨、中納佑二、長岡伸一、間瀬一彦、“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”、第 35 回表面科学学術講演会、つくば国際会議場 (茨城県・つくば市)。
3. T. Kakiuchi, T. Katsuragi, Y. Nakano, S. Nagaoka, and K. Mase, “Hafnium adsorption to clean Si(110)-16×2 single domain surface studied with photoelectron spectroscopy”, International Conference on Electron Spectroscopy and Structure: ICES-2015, New York (USA).

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