

Si(110)清浄表面上に作製したハフニウムシリサイド超薄膜の
表面界面を選別した局所価電子状態
Surface- and Interface-Selective Local Valence Electronic States of
Ultrathin Hafnium Silicide Films Deposited on Clean Si(110) Surface

垣内拓大^{1,*}, 山崎真寛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高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒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

Takuhiko Kakiuchi^{1,*}, Masahiro Yamasaki¹, and Kazuhiko Mase^{2,3}

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

² Institute of Materials Structure Science, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³ 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の限界にまで達し、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り、持続的成長に向けたブレークスルーが待たれている。

特に近年、多くの研究者らによって MOS-FET 構造の 2 次元から 3 次元型への移行に向けた開発研究に注目が集まっている。Si(110) 清浄表面は、[1 $\bar{1}$ 2] 方向に原子スケールで表面凸凹構造を示す長周期の 16×2 シングルドメイン (SD) 構造を形成することが知られ (以下、Si(110)-16×2 SD)、近年、この表面の構造モデルとして Adatom-Buckling (AB) モデルが提唱された [1-3]。そして、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 3 次元型 MOS-FET の次世代基板材料として注目を集めている。

一方、高誘電体材料 (high- k) を中心とした新規ゲート絶縁膜材料の探索に関する研究も盛んに行われている。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 (~5.7 eV)、誘電率が大きく ($k = \sim 25$)、熱安定性の優れた二酸化ハフニウム (HfO₂) に注目が集まっている。

本研究で、我々は、原子スケールまで到達した 3 次元 MOS-FET 構造の開発指針を得ることを目標として、Si(110)-16×2 清浄表面に Hf を蒸着させ、それをアニール処理した後の表面・界面の化学状態および局所価電子状態を X 線光電子分光法 (XPS) およびオージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (APECS) [4]を用いて評価した。

2 実験

Si(110)-16×2 SD 清浄表面は、~3×25 mm に切り出したウェハー片を 5.0×10⁻⁸ Pa の超高真空槽内に設置し、直接通電加熱法によって [1 $\bar{1}$ 2] 方向に通電することで 1260°C のフラッシング、930°C で 3 秒保持、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 [1-3]。Si 表面の温度は、大気側より放射温度計を用いて測定した。作製した Si(110) 清浄表面の低速電子回折 (LEED) パターンを観測し、16×2 の SD 構造が形成されていることを確認した。

Hf の蒸着は、市販の金属蒸着源 (株AVC、AEV-11) を使用した。蒸着レートは水晶振動子で測定し、(4.1 ± 0.2) × 10⁻³ Å/sec に設定し、Hf 蒸着直後の膜厚としてそれぞれ 2.5 ± 0.1 Å、4.9 ± 0.2 Å、9.8 ± 0.5 Å、14.7 ± 0.7 Å の膜厚の薄膜を作製した。Hf の 1 原子層 (ML) が 2.4 Å 程度であると考慮すると、Hf 薄膜はおおよそ 1、2、4、および 6 ML 程度であると考えられる。[以下、作製した試料を Hf (x ML)/Si(110) と表記、 $x = 1, 2, 4, 6$] [5]。作製した全ての試料の表面構造は LEED を用いて観測した結果、Si(110) 基板の 16×2 SD 構造は消失していた。

超高真空中で作製した全ての Hf/Si(110) は、一度大気中に取り出された後、放射光施設 Photon Factory の BL-11D に設置した超高真空槽内に再び設置した。その後、800°C で加熱することによって大気中で生じた酸化成分を除去した [6-8]。アニール後の表面構造を LEED によって観測した結果、Si(110) 基板に由来する 16×2 のダブルドメイン (DD) 構造が現れたが、バックグラウンド強度が強くなると同時にスポット強度が弱くなり、サテライトスポットが複数個所に現れたため詳細を議論することは難しい。おそらく Si(100) 表面上の Hf 同様に、Si(110) 上

の Hf についても Si 基板構造を反映し、その上に島を形成していると考えられる [8]。また、800°C のアニール処理によって Hf の膜厚が蒸着直後の厚みと変化していると考えられるが、試料の区別のために本報告では蒸着直後の膜厚で議論する。

作製した試料の光電子スペクトル (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、独自に開発した電子-電子-コインシデンス (EEICO) 分光装置を放射光施設 Photon Factory の BL-11D に接地して行った。EEICO 分光装置は、同軸対称鏡型電子エネルギー分光器 [ASMA、エネルギー分解能 (E/ΔE) ≈ ~55、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA、E/ΔE) ≈ ~55)、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 [4]。軟 X 線放射光の励起エネルギー (hν, E/ΔE ≈ ~2,000) は、Si 2p PES をバルク敏感に測定するために 110 eV、表面敏感に測定するために 130 eV に設定し、Hf 4f PES を測定するために 70 eV に設定した。Si-L₂₃VV-Si-2p APECS の測定における hν は 130 eV に設定した。

Si-L₂₃VV-Si-2p APECS の測定は、Si 2p 光電子を DP-CMA によってエネルギー選別して検出したのちマルチチャンネルスケアラ (MCS) のトリガーとして入力、Si L₂₃VV オージェ電子を ASMA によってエネルギー選別して検出した後 100 nsec の遅延回路を経由して MCS に入力シグナルとした。これにより特定の光子によって同時放出された Si 2p 光電子と Si L₂₃VV オージェ電子のみが飛行時間スペクトルの 100 nsec 領域付近に明瞭なピークを形成する。

Si-L₂₃VV-Si-2p APECS で検出する Si L₂₃VV オージェ電子の脱出深さ (ED_{APECS}) は、

$$\frac{1}{ED_{APECS}} = \frac{1}{ED_{AES} \cos \theta_{ASMA}} + \frac{1}{ED_{PES} \cos \theta_{DP-CMA}} \quad (1)$$

で与えられるため、一般的に表面敏感なオージェ電子分光法よりもさらに表面敏感なオージェ電子スペクトルを得ることができる。ここで、(1)式中の

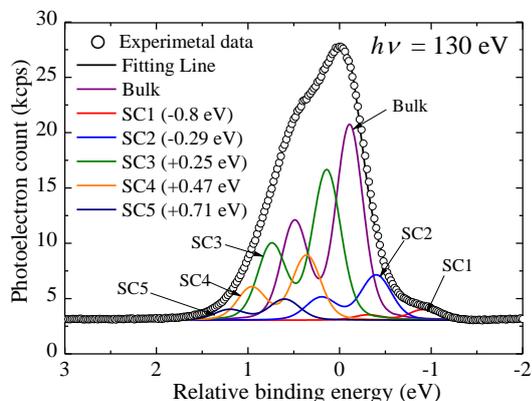


図 1 : Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p PES と Voigt 関数によるフィッティング結果。

ED_{AES (PES)} は、検出するオージェ電子 (光電子) の脱出深さ、θ_{ASMA (DP-CMA)} は ASMA (DP-CMA) の表面法線方向からの角度である。

また、Si L₂₃VV オージェ電子の運動エネルギー (AeKE) は、

$$AeKE = BE_{Si2p} - BE_{v1} - BE_{v2} - \phi - H + R \quad (2)$$

で表されることから価電子の結合エネルギー (BE_{v1}, BE_{v2}) に関する情報を含んでいるため特定化学状態にある Si 原子を選別した局所価電子状態を解明することができる。ここで、(2)式中の BE_{Si 2p} は Si 2p の結合エネルギー、φ は分光器の仕事関数、H は空孔間の相互作用エネルギー、R は緩和エネルギーである [4]。

3 結果および考察

図 1 は、Si(110)-16×2 SD 清浄表面の Si 2p PES である。高エネルギー分解能で測定された Si 2p PES の結果を参考に、Voigt 関数を用いて 5 つの表面サイト (SC1-SC5) とバルク成分に分離した [3, 9]。各成分の Si 2p_{3/2} と Si 2p_{1/2} の spin-orbit splitting 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。バルク Si 2p_{3/2} (BE : 99.2 eV) を基準とした SC1-SC5 表面 Si 2p 成分のケミカルシフト値は文献値で固定し、各値は図 1 中に示した [3, 9]。

図 2 は、(a) Si(110)-16×2 SD 清浄表面と 800°C でアニール処理をした Hf 超薄膜試料 [(b) 1 ML (c) 4 ML] の Si 2p PES である。また、図 2 (I)-(a) ~ (c) は hν = 130 eV で測定した表面敏感な Si 2p PES であり (脱出深さ ~3.3 Å)、図 2 (II)-(a) ~ (c) は hν = 110 eV で測定したバルク敏感な Si 2p PES である。

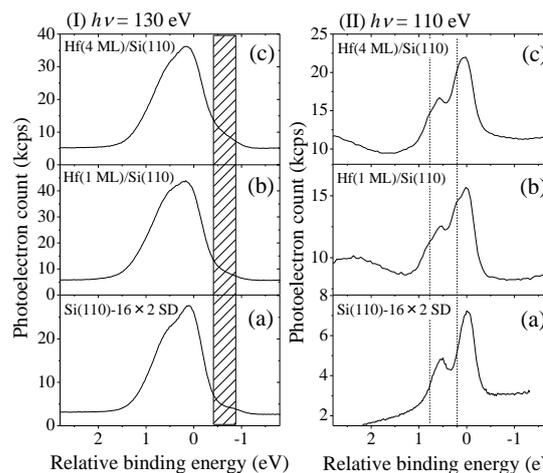


図 2 : (a) Si(110)-16×2 SD 清浄表面と 800°C アニール処理をした (b) 1 ML および (c) 4 ML Hf-Si/Si(110) の Si-2p PES。(I) は hν = 130 eV に設定した表面敏感なスペクトル、(II) は hν = 110 eV に設定した Bulk 敏感なスペクトルである。

表面敏感な図 2 (I)より、(b), (c)では斜線で示した範囲に(a) Si(110)清浄表面の清浄表面とは異なるピークの広がりを持った成分が現れ、Hf の蒸着量の増大によってピークの強度の増大が確認できる。これは、Si bulk 成分よりも低 BE 側にハフニウムシリサイド (Hf-Si) に由来する表面成分が存在していることが分かる。Hf-Si 成分の存在は、電気陰性度 (Si: 1.8, Hf: 1.3) を考慮することで説明することができる [10, 11]。また、図 2 (II)の(b), (c)のバルク敏感なスペクトルではこのピークは弱くなっていることから表面に分布した Hf-Si だと強く示唆される。

一方、図 2 (II)は、バルク敏感であるため(a)の清浄表面のスペクトルで Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit splitting に由来する分裂が観測された。表面サイトに由来するピークの寄与は極めて弱くなっている。これに Hf-Si 薄膜が形成されることで、(II)の(b)に新たにバルクよりも+数百 meV 程度高 BE 側にショルダー構造が現れ、(II)の(c)ではその強度の増大が確認できた [10, 12]。また、清浄表面で確認できた Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit splitting の分裂の谷が Hf-Si の形成によって浅くなっていることから、表面成分よりも深い別の成分がいくつか存在していることが分かる。これまでの報告においても、高 BE 側にピークが存在することは報告されているが、帰属については明確ではない。

以上のことから、Hf 薄膜の作製により Hf-Si 由来の Si 成分が 2~3 つ程度存在すると考えられる。

図 2 の結果を参照し、図 2 (I)の(b)の Si $2p$ PES を Voigt 関数によってフィッティングした結果を図 3 に示す。実測結果を再現するためにはバルクよりも低 BE 側の Hf-Si 成分と高 BE 側に 2 成分に加え加える必要があった。高 BE 側については 1 成分でガウス幅、ピーク中心を大きく変化して調整したが、実測を再現することはできなかった。これらのピーク成分は、低 BE 側より順に A, B, および C と帰属した。また、ごく僅かであるが酸化に由来する Si¹⁺、Si²⁺ $2p$ ピークが現れた。バルクを基準とした A, B, C, Si¹⁺、および Si²⁺ $2p$ ピークのケミカルシフト

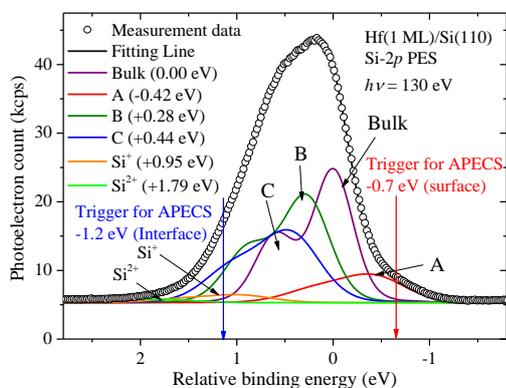


図 3 : 800°Cアニール後の Hf-Si(1ML)/Si(110)の Si- $2p$ PES と Voigt 関数によるフィッティング結果。

(ガウス幅) は、 -0.42 (0.72) 、 $+0.28$ (0.53) 、 $+0.44$ (0.69) 、 $+0.95$ (0.72) 、 $+1.97$ eV (0.82) である [10-12]。また、Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit splitting 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。

ピーク A は上述した通り、表面に生じた Hf-Si 成分だと考えられる。次に、ピーク B は、図 2 の(II)のバルク敏感なスペクトルで確認できたピークであるため、界面に分布した Hf-Si 成分であると考えられる。また、ピーク C は、表面もしくは界面成分であるかは厳密に判断できないが、バルク敏感なスペクトルにおいて Si $2p_{3/2}$ と Si $2p_{1/2}$ の spin-orbit splitting の分裂幅の谷が浅くなっていることから界面成分である可能性が高い。

そこで、これら表面および界面に存在している Hf-Si 成分を選別した電子状態の違いを Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS を用いて測定した。

図 3 には、表面および界面の Hf-Si を選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS の測定にトリガーとして用いた Si $2p$ 光電子の運動エネルギー位置を示した。バルク成分よりも低 BE 側の赤の破線で示した -0.7 eV の Si $2p$ 光電子をトリガーシグナルとした場合、試料の表面付近に分布した Hf-Si から放出された Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS を得られる。一方、バルクより成分よりも高 BE 側に黒の破線で示した $+1.2$ eV の Si $2p$ 光電子をトリガーとして測定することで試料界面付近に分布した Hf-Si から放出された Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS を得られる。

図 4 は、表面および界面の Hf-Si を選別して測定した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS である。各スペクトルのデータ 1 点当たりの積算時間は、表面の Hf-Si を選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS が 32 min.、界面の Hf-Si を選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS が 29 min. である。各スペクトルの横軸は、上述した(2)式を変形した

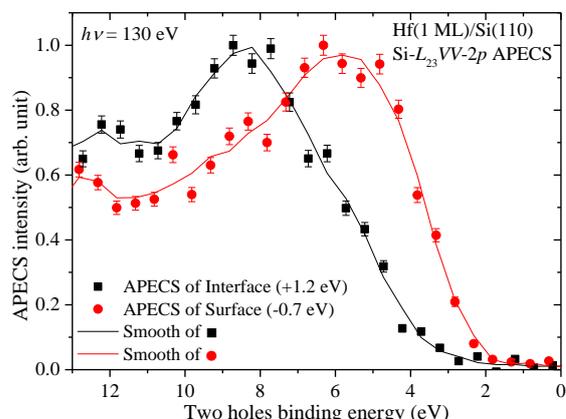


図 4 : 表面および界面の Hf-Si を選別して測定した Hf-Si(1 ML)/Si(110)超薄膜の Si- $L_{23}VV$ -S- $2p$ APECS。

$$BE_{v_1} + E_{v_2} + H - R = BE_{Si_{2p}} - AeKE - \phi - (3)$$

で得られる価電子帯に生じた 2 正孔の終状態で得られる 2 holes BE として表記した。このとき、 $BE_{Si_{2p}}$ は、トリガーシグナルとして選んだ Si $2p$ 光電子の BE (バルクの Si $2p_{3/2}$: 99.2 eV) とした。Si $2p_{3/2}$ Bulk を基準に求めた仕事関数は 5.2 eV である。

図 4 では、Hf (1 ML)/Si(110)試料の表面にある Hf-Si (トリガーの $BE = -0.7$ eV) を選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS はシンボル丸で、界面にある Hf-Si (トリガーの $BE = +1.2$ eV) を選別した Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS はシンボル四角で表記した。各 Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS は、Savitzky-Golay 法でスムージングした。ここで、表面もしくは界面にある Hf-Si をそれぞれ選択しているが、(3)の式中にある H および R は、我々の装置の $E/\Delta E$ では有意な差として影響がなくほとんど変わらないと仮定することによって特定の化学状態を選別した原子の価電子状態について議論することができる。本測定結果によると、表面に分布する Hf-Si の方が界面にある Hf-Si よりも低 BE 側まで電子が広く分布していることが分かる。このように表面および界面に存在する Hf-Si ごとで価電子状態が異なる原因としては、Si 原子近傍の Hf の化学状態と電子状態の違いが影響していると考えられる [13]。

次に図 5 に、Hf-Si(1, 2, 4, および 6 ML)/Si(110) 超薄膜の表面に分布した Hf-Si 成分を選別した Si- $L_{23}VV$ -S- $2p$ APECS の測定結果を示す。トリガーに選択した Si $2p$ の BE は全ての測定で同じ -0.7 eV である。各試料におけるスペクトルデータ 1 点当たりの積算時間は、Hf-Si の膜厚が 1, 2, 4, および 6 ML の順に 32 min., 25 min., 32 min., および 10 min. である。図 5 において膜厚が 1, 2, 4 ML の試料の表面 Hf-Si から得られた APECS スペクトルは、ほぼ同じ

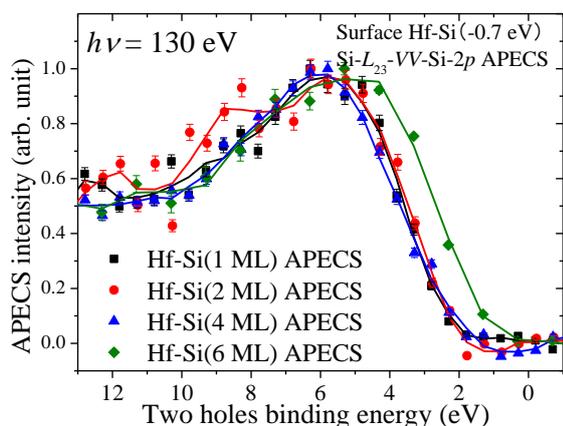


図 5 : Hf 膜厚が 1 ML (2.5 Å)、2 ML (4.9 Å)、4 ML (9.8 Å)、6 ML (14.7 Å) の表面 Hf-Si 成分を選別した Hf-Si/Si(110) の Si- $L_{23}VV$ -S- $2p$ APECS。

スペクトル構造を示した。Hf-Si(2 ML)/Si(110)の結果においては ~ 14 eV 付近でショルダー構造が見られたが、Hf-Si が 2 ML の試料だけ大きく電子状態が変化することは考え難いため現時点でこの原因は不明である。

一方で、Hf 薄膜の膜厚が 6 ML となった Hf(6 ML)/Si(110)試料では、スペクトルの低 BE 側のカットオフ領域が他の試料の Si- $L_{23}VV$ -S- $2p$ APECS よりも低 BE 側まで分布していた。これは、同じ化学状態にある Hf-Si でも膜厚が増大すると価電子帯全体がフェルミ準位側へシフトしていることを示している。しかし、2016 年に行った実験では 6 ML の Hf-Si の試料に対する測定結果が不十分であるために、再実験により本結果の再現性を確認する必要がある。

4 まとめ

本研究では、Si(110)- 16×2 清浄表面上に 1, 2, 4, および 6 ML の Hf 薄膜を作製した。これらの試料を 800°C でアニール処理した後、試料表面の化学状態、試料表面および界面の価電子状態の評価を行った。

800°C アニール後の Hf/Si(110) の Si- $2p$ PES の測定とフィッティング結果より、Si の Bulk 成分に対して低 BE 側のピークが表面に分布した Hf-Si、高 BE 側のピークが界面に分布した Hf-Si であると考えられる。

表面および界面にある Hf-Si の価電子状態は Si- $L_{23}VV$ -S- $2p$ APECS の測定により、表面に分布する Hf-Si の方が界面中の Hf-Si よりも価電子帯全体がフェルミ準位側に近く、価電子の結合エネルギーが小さいと考えられる。この原因としては、Si 原子周辺の Hf の化学状態が影響していると考えられる。

また、Si(110)清浄表面上の Hf-Si 薄膜の膜厚が 1, 2, 4 ML の表面 Hf-Si はほとんど Si- $L_{23}VV$ -Si- $2p$ APECS 構造を示したが、膜厚が 6 ML となった Hf(6 ML)/Si(110)の試料では他の試料に比べ低 BE 側にテールが広がる構造を示した。これは表面の Si 周辺に分布する Hf の量や化学状態が要因ではないかと考えられる。

謝辞

本研究は、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。心より御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, S. Shamoto, Phys. Rev. B **76**, 153309 (2007).
- [2] Y. Yamada, A. Girard, H. Asaoka, H. Yamamoto, S. Shamoto, Phys. Rev. B **77**, 153305 (2008).
- [3] K. Sakamoto, M. Stevin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009).

- [4] T. Kakiuchi, S. Hashimoto, N. Fujita, K. Mase, M. Tanaka, and M. Okusawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **51**, 749 (2008) [in Japanese].
- [5] J.-H. Lee, N. Miyata, M. Kundo, and M. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **66**, 233309 (2002).
- [6] R. Tromp, G. W. Rubloff, P. Balk, F. K. LeGoues, and E. J. van Loene, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2332 (1985).
- [7] N. Miyata, H. Watanabe, and M. Ichikawa, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1043 (2000).
- [8] H. T. Johnson-Steigleman, A. V. Brinck, S. S. Parihar and P. F. Lyman, *Phys. Rev.* **69**, 235322 (2004).
- [9] 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).
- [10] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and G. L. Liu, *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.* **144-147**, 487 (2005).
- [11] M. F. Carazzolle, M. Schürmann, C. R. Flüchter, D. Weier, U. Berges, A. de Siervo, R. Landers, G. G. Kleiman, and C. Westphal, *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.* **156-158**, 393 (2007)
- [12] M.-H. Cho, Y. S. Roh, C. N. Whang, K. Jeong, S. W. Nahm, D.-H. Ko, J. H. Lee, N. I. Lee, and K. Fujihara, *App. Phys. Lett.* **81**, 472 (2002).
- [13] S. Toyoda, J. Okabayashi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, M. Niwa, K. Usuda, and N. Hirashita, *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.* **137-140**, 141 (2004).

成果

現在のところはない。2017年度以降の発表を予定している。

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