

コインシデンス分光による Si 表面上に作製した
高誘電体超薄膜の局所価電子状態の研究
Study of Local Valence Electronic States of Ultrathin High Dielectric Films on Si
Clean Surface Using Coincidence Spectroscopy

垣内拓大^{1,*}, 坂尾諒¹, 佐藤勇輝¹, 花岡咲¹, 玉木大滋¹, 藤原悟¹, 吉崎佑也¹, 間瀬一彦²

¹愛媛大学理学部, 〒790-8577 松山市文京町 2-5

²KEK 物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takuhiro Kakiuchi^{1,*}, Ryo Sakao¹, Yuki Sato¹, Saki Hanaoka¹, Daiji Tamaki¹, Satoru Fujiwara¹, Yuya Yoshizaki¹, and Kazuhiko Mase²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, 2-5 Bunkyocho, Matsuyama, 790-8577, Japan

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

1 はじめに

Si 半導体産業における MOS-FET の開発では、多様な端末機器の普及に伴い情報処理速度の高速化および環境に負荷を掛けない省電力化がますます要求されている。このため、スケールリング則に従い MOS-FET のゲートスタック構造を極小化していく方法がとられたが限界に達し、特にゲート絶縁膜中を流れるリーク電流の問題は深刻化していた。そこで、次世代材料を用いた MOS-FET 開発による、導体素子の性能・機能の向上および環境・エネルギー問題への取り組みが課題である。

2007 年以降、従来型 MOS-FET ゲート絶縁膜の二酸化シリコン (SiO₂) に代わる材料として、酸化ハフニウム (HfO₂) を中心とした高誘電体 (high-k) 材料に注目が集まった。high-k 材料を利用することによって、SiO₂ 換算膜厚 (EOT: Equivalent Oxide Thickness) は薄くしつつ、一方で物理的なゲート絶縁膜厚に厚みを持たせることでゲートリーク電流を抑制する事ができる。そして、HfO₂ などの高誘電体材料の薄膜を薄膜化することができればさらに情報処理速度の高速化が実現し、消費電力化にもつながると考えられる。そこで、表面 1 次元性を示す Si(110) 面上にその表面構造を保持しながら高誘電体材料の HfO₂ 超薄膜を作製し、表面界面基板を選別した局所価電子状態の解明を行う。具体的には、adatom-tetramer-interstitial (ATI) モデル [1] や abatom-buckling (AB) [2] モデルなど、幾つかの表面構造モデルが提唱されている Si(110)-16×2 清浄表面の最も有力な構造を提案し、Hf などの原子吸着によって表面 1 次元構造を保持することができると考えられる水素化 Si(110)-16×2 の表面界面の局所価電子状態の研究を行った。

2 実験

Si(110)-16×2 清浄表面は、 $[1\bar{1}2]$ 方向に電流を流して抵抗加熱することで作製した。水素化した

Si(110)-16×2 面は、Si(110)-16×2 清浄表面に 1,600°C で熱解離させた水素原子を曝露することで作製した。作製した試料の表面構造は、低速電子回折 (LEED) 装置を用いて評価し、表面の化学状態は、放射光光電子分光法、オージェ電子分光法、および軟 X 線吸収分光法を用いて評価した。そして、Si(110)-16×2 および H/Si(110)-1×1 表面に局在した局所価電子状態は、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法を用いて評価した。

3 結果および考察

3.1. Si(110)-16×2 清浄表面の表面構造モデル

図 1 は、励起エネルギーを 130 eV に設定して測定した Si(110)-16×2 清浄表面の Si-2p 光電子スペクトル (XPS) である。文献 [1-2] を参照し、Voigt 関数を用いて 5 つの表面サイト SC1~SC5 とバルクサイトに成分分離した。図 1 の Si-2p 光電子の脱出深さ (ED_{XES}) は 3.3 Å であり、Si(110) の約 2 層程度 (1 層 \approx 1.9 Å) の厚みに対応する。一方、Si-2p 光電子-Si-L₂₃VV オージェ電子コインシデンス分光法 (Si-2p-S-L₂₃VV PEACS) によって得られる Si-2p 光

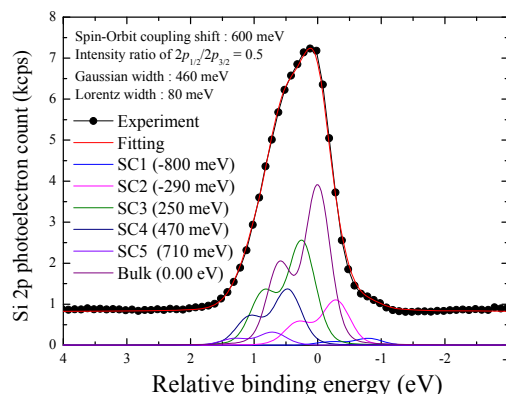


図 1. Si(110)-16×2 清浄表面の Si-2p 光電子スペクトルと Voigt 関数を用いたフィッティングの結果。

電子の脱出深さは、光電子とオージェ電子の脱出深さの相乗効果 $1/\lambda_{\text{coincidence}}=1/\lambda_{\text{XPS}}+1/\lambda_{\text{AES}}$ で求められ、本研究の場合 1.5 \AA となる。これは、Si(110)の1原子層よりも短いため非常に表面敏感な Si-2p 光電子スペクトルを得ることができる。さらに、Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS 測定のトリガーシグナルとしたオージェ電子の運動エネルギー (AeKE) を変化させることで、特定の価電子準位が局在した表面サイトを直接決定することが可能となる。Si $L_{23}VV$ AES のメインピークより高運動エネルギー側のオージェ電子は、バンドギャップ中に存在する特定表面サイトに局在した価電子から放出されているため、各表面サイトに由来する光電子ピークの強度が顕著に変化する。Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を測定するために選択したオージェ電子の運動エネルギー (AeKE) は、85.9 eV, 88.4 eV, 89.4 eV, 90.6 eV, 91.9 eV, 93.4 eV である。

図2の上側に、最も高運動エネルギー側の AeKE = 93.4 eV で測定した Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を示した。図1の通常の光電子スペクトルと比較すると、バルクサイトの面積が 1/4 にまで減少し、その他の表面サイトの面積比が大きく増大している。図2の下側には、その他の AeKE で測定して得られた Si-2p-S- $L_{23}VV$ PEACS を Voigt 関数によって成分分離し、各表面サイトとバルクのピーク面積比の変化を折れ線

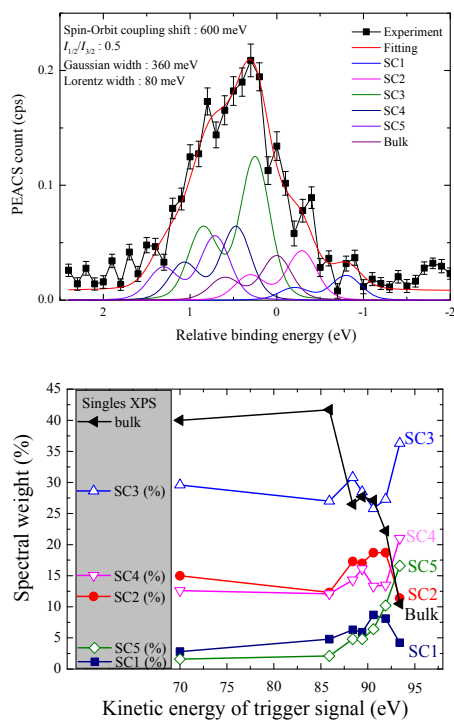


図2. (上) Si(110)-16×2面の Si-2p-Si- $L_{23}VV$ PEACS (●と実線) と Voigt 関数を用いたカーブフィッティングの結果 (実線のみ)。 (下) 異なるオージェ電子をトリガーシグナルとした時の各表面サイトの面積比を比較した図。

グラフとしてまとめた。SC3、SC4、SC5 の面積比は、トリガーとしたオージェ電子の運動エネルギーが大きくなるに従って増大していることが分かる。一方で、SC1 および SC2 の面積比は、トリガーシグナルの AeKE が 91.9 eV および 90.6 eV で極大となり、その後 AeKE が増大するに従って減少することが分かる。以上の結果は、Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造として AB model が最も有力であることを示している。

3.2. 水素化 Si(110)表面の局所荷電に状態の研究

Si(110)-16×2 面への水素吸着の吸着は、熱解離させた水素原子を 200 Langmuir (L, $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{sec}$) まで曝露した時に完全に LEED 構造に変化が見られなくなったことから、飽和したことが考えられる。200 L 曝露して得られた水素化 Si(110)の表面構造は、16×2 構造から 1×1 構造に変化した。1×1 スポットの両サイドにサテライト的な縞模様のスポットが残っている。これは、水素化表面でも Si(110)-16×2 清浄表面のように 1 次元シングルドメイン構造が残っていることを示唆している[3]。しかし、図1 (d) の同試料の Si-2p 光電子スペクトルの測定結果によると、酸素吸着によると考えられる酸化した Si の化学状態が観測された。この原因は、水素を解離させるために加熱したフィラメント周辺からの H₂O 脱離によって表面が酸化してしまったと考えられる。

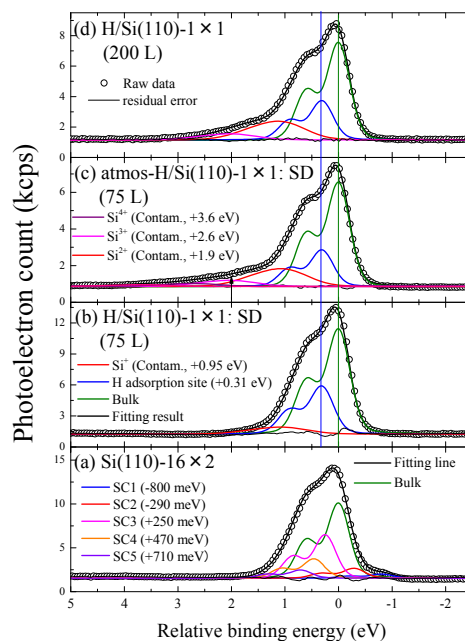


図3. (a) Si(110)-16×2 清浄表面、(b)解離水素を 75 L 曝露した H/Si(110)、(c) (b)の試料を大気圧曝露した H/Si(110)、および (d) 解離水素を 200 L 曝露した H/Si(110)の Si-2p 光電子スペクトル。

そこで、図 1 (b) のように H₂O の吸着を最小限に抑えた水素原子を 75 L 曝露した試料を作製し、その表面構造、化学状態、および局所価電子状態の変化を観測した。図 3 中の縦の実線は、75 L の H/Si(110) 試料のバルクおよび水素化された Si サイトから放出された Si L₂₃VV オージェ電子を選別して測定するために指定した光電子の運動エネルギー位置を示している。

図 4 は、75 L の H/Si(110) の (a) バルクサイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS、(b) 水素化サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS である。(a) と (b) を比較すると、メインピークよりも低 AeKE 側でそれぞれのスペクトル構造に違いがあることが分かる。バルクの Si-L₂₃VV-Si-2p APECS は、メインピークより低 AeKE 側で強度が弱く、逆に水素化 Si サイトの Si-L₂₃VV-Si-2p APECS は強度が強い。この違いは、それぞれのサイトを優先的に選別した Si L₂₃VV オージェ電子スペクトルを測定できていることを示している。一方で、メインピークよりも高 AeKE 側にほとんど変化が見られず、各 APECS の強度が 0 となるカットオフの位置に変化は見られない。これは、水素化によってバルクバンドギャップ中に存在していた表面準位が消失し、表面の価電子帯上端がバルクと同程度までシフトしたことを示してい

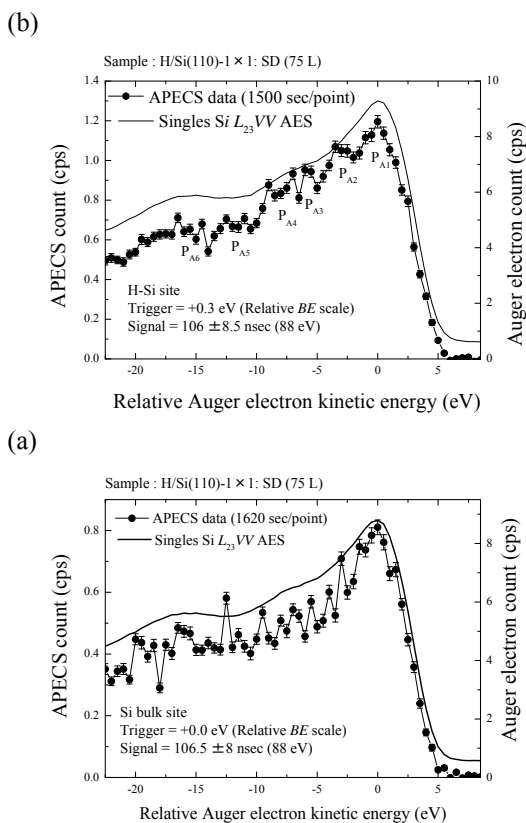


図 4. 解離水素を 75 L 曝露して作製した H/Si(110) の (a) Si バルクサイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS、(b) 水素化 Si サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS。

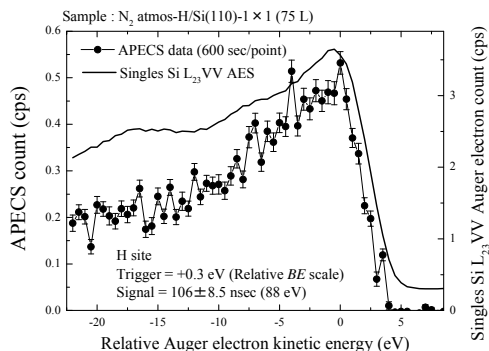


図 5. 75 L の H/Si(110) 試料を窒素大気圧曝露した後に水素化 Si サイトを選別して測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS。

る。図 5 は、水素原子を 75 L 曝露した後に測定した Si-L₂₃VV-Si-2p APECS である。図 4 (b) と比較すると、高 AeKE 側のカットオフが低 AeKE 側にシフトしていることが分かる。図 3 (b) と (c) の Si-2p 光電子スペクトルにおいて、それぞれのトリガー位置での成分を確認すると、いずれも酸化に由来した Si-2p 光電子ピークは無視できる程度の強度であることが分かる。それ故、大気圧曝露によって表面構造は保持されるものの、表面水素化サイトの価電子帯上端は深い結合エネルギー準位側にシフトすることが分かる。

4 まとめ

表面サイトを選別した Si-2p-Si-L₂₃VV PEACS 測定によって、Si(110)-16x2 清浄表面の最安定構造モデルとして adatom-buckling (AB) モデルが最も妥当であることが分かった。

また、Si(110)-16x2 清浄表面に解離水素を 75 L 導入することによって、不活性な 1 次元構造を保った H/Si(110)-1x1 single domain (SD) 表面を作製することに成功した。表面準位が消失した H/Si(110)-1x1 の SD の H-Si 表面局所価電子状態は、(1) 高結合エネルギー側の電子密度が増大し、(2) H-Si 最表面の価電子帯上端はバルクと同程度までシフトすることが分かった。また、この試料を N₂ 大気圧中に取り出しても表面 1x1 構造は変化しないことが分かった。しかし、H-Si 最表面の価電子帯上端は、高 BE 側 (フェルミ準位から見て深いエネルギー準位側) に ~1 eV シフトすることが分かった。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究助成事業若手研究 B (2376020035) の支援を受けて行われた。

参考文献

- [1] N. D. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 125309 (2007).
- [2] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009).
- [3] 山田洋一等., 表面科学 **29**, 401 (2008).

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