

## Si(100)-2×1清浄表面に作製したハフニウム超薄膜の酸素吸着と脱離

<sup>1</sup>愛媛大学理・化, <sup>2</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup>名大シンクロトロン光研究センター  
○垣内拓大<sup>1</sup>, 山崎英輝<sup>1</sup>, 塚田千恵<sup>2,3</sup>, 吉越章隆<sup>3</sup>

### Oxygen adsorption and desorption of ultrathin Hafnium film on clean Si(100)-2×1 surface

○Takuhiro Kakiuchi<sup>1</sup>, Hideki Yamasaki<sup>1</sup>, Chie Tsukada<sup>2,3</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, Japan

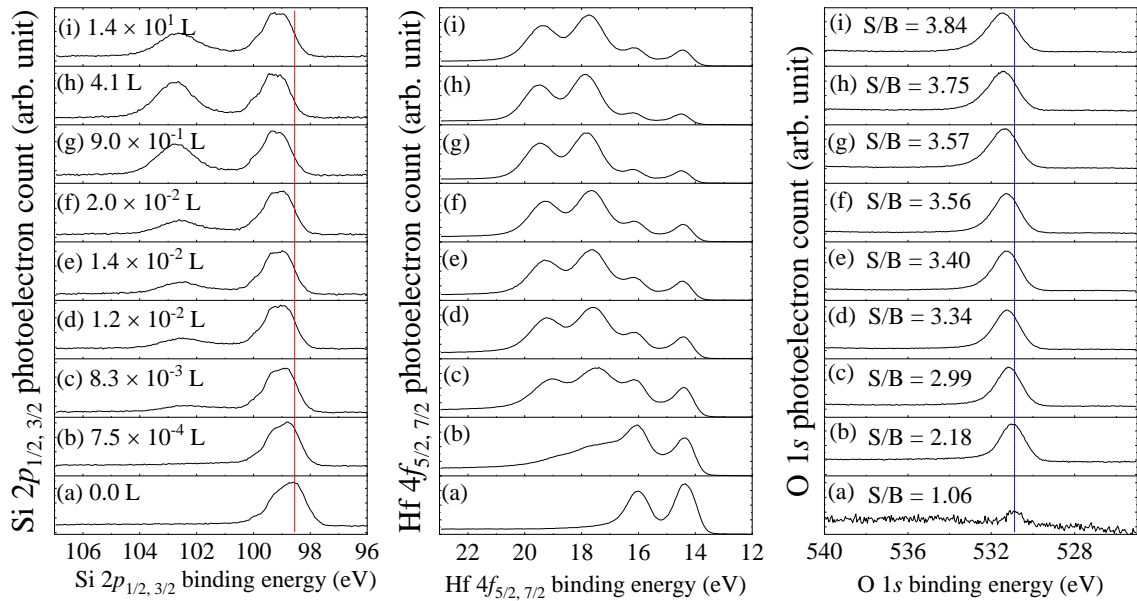
<sup>2</sup>Japan Atomic Energy Agency, Japan

<sup>3</sup>Synchrotron Radiation Research Center, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** To understand the oxidation dynamics at surface and interface of ultrathin hafnium film composed on Si(100)-2×1 [Hf/Si(100)] is one of the most significant issues for sustainable development of Si semiconductor devices. Therefore, we investigated the oxygen-adsorption to Hf/Si(100) and the oxygen-desorption from HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) by means of the Si 2p<sub>1/2, 3/2</sub>, Hf 4f<sub>5/2, 7/2</sub>, and O 1s photoelectron spectroscopy combined with synchrotron radiation soft X-ray. Hf and Si are easily oxidized up to be HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> by exposure to O<sub>2</sub> molecules of 1.4 × 10<sup>1</sup> Langmuir because metallic Hf at interface works like oxidation enhanced catalysis. The oxygen desorption from HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> is occurred after annealing around 1073 K. And, HfO<sub>2</sub> on Si(100) substrate turns into Hf disilicide islands with bared Si(100) substrate [*i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100)]. After exposure the *i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100) to O<sub>2</sub> molecules of the same amount above, the bared Si(100) substrate hardly reacts with O<sub>2</sub> molecules because *i*-HfSi<sub>2</sub> doesn't act as catalysis. Our study indicates that the Hf chemical states have a major influence on Si oxidation dynamics.

**【序】** Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (MOS-FET) の開発では省エネ化および処理速度の向上を実現するために SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜の薄膜化が進んだ結果、SiO<sub>2</sub> 膜を介して起こるリーク電流が問題となっている。そこで、SiO<sub>2</sub> の代わりとして高い誘電率を持つ二酸化ハフニウム (HfO<sub>2</sub>) が注目され、近年は、HfO<sub>2</sub> の薄膜化に向け超薄膜状態での構造や化学組成制御に注目が集まっている [1]。そこで、本研究では、Si(100)-2×1 清浄表面上にハフニウム (Hf) 超薄膜およびハフニウムジシリサイド (HfSi<sub>2</sub>) を作製し、Hf 種の化学状態によって異なる Hf および Si(100)基板の酸化過程と加熱による酸素脱離過程を放射光 (SR) 軟 X 線を励起源とした X 線光電子分光法にて解明した。

**【実験方法】** 全ての実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU に設置された表面化学反応追跡ステーション SUREAC 2000 にて行った [2]。超高真空 (UHV) 槽内の到達圧力は 7 × 10<sup>-9</sup> Pa であった。Si(100)-2×1 清浄表面は、15 × 15 mm<sup>2</sup> に切り出した Si ウエハーを化学洗浄し、超高真空内で輻射加熱法によって 1370 K のフラッシング後、ゆっくりと室温付近まで下げることによって作製した。この表面に Hf 超薄膜 [Hf/Si(100), the Hf purity of 99.9%, including Zr 3%] を電子線加熱法によって 1.5 × 10<sup>-8</sup> Pa 以下の UHV 槽内にて作製した。また、Hf/Si(100)を 1073 K で加熱することで Si(100)基板上で島形成した HfSi<sub>2</sub> [*i*-HfSi<sub>2</sub>/Si(100)] を作製した。Hf/Si(100) および



**Fig. 1.** (left) Si  $2p_{1/2,3/2}$ , (center) Hf  $4f_{5/2,7/2}$ , and (right) O  $1s$  photoelectron spectra obtained from sample surface after exposure a Hf/Si(100) to respective  $O_2$  molecules of (a) 0.0 L (Langmuir, 1 L =  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa·sec), (b)  $7.5 \times 10^{-4}$  L, (c)  $8.3 \times 10^{-3}$  L, (d)  $1.2 \times 10^{-2}$  L, (e)  $1.4 \times 10^{-2}$  L, (f)  $2.0 \times 10^{-2}$  L, (g)  $9.0 \times 10^{-1}$  L, (h) 4.1 L, and (i)  $1.4 \times 10^1$  L. Each intensity ratio of O  $1s$  photoelectron signal peak to background (S/B) was shown in each O  $1s$  photoelectron spectrum region. The most intense peak positions of initial Si  $2p_{1/2,3/2}$  and O  $1s$  photoelectron spectra are indicated by dashed vertical lines in red and blue, respectively.

$i$ -HfSi<sub>2</sub>/Si(100)は超高純度の酸素分子 ( $O_2$ , 99.99995%) に曝露した。これらの試料には、 $h\nu = 690$  eV の SR 軟 X 線を照射し、表面法線方向 (バルク敏感) およびそこから  $70^\circ$  (表面敏感) の取り込み角で Si  $2p_{1/2,3/2}$ 、Hf  $4f_{5/2,7/2}$ 、および O  $1s$  光電子スペクトルを測定した。SR 軟 X 線のエネルギーは、金清浄表面の  $4f_{7/2}$  の結合エネルギー (84.0 eV) によって補正した。

**【結果・考察】** Fig. 1 は、Hf/Si(100)に  $O_2$  分子を 0.0 Langmuir (L)から  $1.4 \times 10^1$  L 曝露した後に得られた表面敏感な Si  $2p_{1/2,3/2}$ 、Hf  $4f_{5/2,7/2}$ 、および O  $1s$  光電子スペクトルである。 $O_2$  分子を  $7.5 \times 10^{-4}$  L 曝露することによって、蒸着直後の金属 Hf の酸化がすぐさま進行することが分かった。一方、Si(100)基板は、 $O_2$  分子を  $8.3 \times 10^{-3}$  L 以上曝露した後に酸化が開始し、シリコンサブオキシド ( $Si^{n+}$ ,  $n = 1, 2,$  and  $3$ ) 成分の生成が確認できた。これに合わせて O  $1s$  光電子ピークも高 BE 側へ僅かに 0.7 eV シフトした。さらに  $O_2$  分子を  $1.4 \times 10^1$  L まで曝露すると HfO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> まで酸化が進行した。特に Si(100)基板は、 $2 \times 1$  清浄表面の場合と比較して金属 Hf 超薄膜が存在することによって容易に SiO<sub>2</sub> 状態まで到達した。また、Fig. 1 と同試料から得られたバルク敏感な光電子スペクトルと比較すると、HfO<sub>2</sub> は極表面近傍に分布し界面近傍には Hf サブオキシド成分と酸化シリコン成分 ( $Si^{n+}$ ,  $n = 1, 2, 3,$  and  $4$ ) が存在していることが分かった。一方、金属 Hf 成分がハフニウムジシリサイド (HfSi<sub>2</sub>) 成分となった場合、Si(100)基板の酸化は極めて抑制された。以上の結果は、 $O_2$  分子曝露によって金属 Hf 成分が容易に酸化し、その後、酸素原子 (O) のバルク拡散を経て Si(100)基板が SiO<sub>2</sub> まで酸化することを示唆している。この時、界面に局在する Hf 成分は Si 酸化の触媒的役割を果たしていると考えられる [3]。当日は、1073 K 付近で起こる HfO<sub>2</sub> および SiO<sub>2</sub> からの酸素脱離についても報告する。

### 【参考文献】

- [1] A. I. Kington *et al.*, *Nature* **406**, 1032 (2000), [2] Y. Teraoka and A. Yoshigoe, *Appl. Surf. Sci.* **169-170**, 738 (2001), [3] S. Ohno *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 305001 (2011).