

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 4 月 30 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06030

研究課題名(和文) 凹凸あるSi表面でのhigh-k材料超薄膜の成長過程とその低次元物性発現の観測

研究課題名(英文) Growth processes and low-dimensional physical properties on ultrathin high-k materials film fabricated on concave-convex Si surface by spectroscopic observation

研究代表者

垣内 拓大 (Kakiuchi, Takuhiro)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・講師

研究者番号：00508757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、シリコン(Si)清浄面上の金属ハフニウム(Hf)超薄膜の作製に成功し、このヘテロ界面では同族原子同様の成長モード(レバールール)に従い薄膜形成することが分かった。さらに、Hf/Si界面には、異なる化学状態のハフニウムシリサイド種(HfSi、HfSi₂、HfSi₄)が存在し、表面の金属Hf層がバリアレスで酸化進行するのに対し、界面種はそれぞれ酸素に対する反応性が異なる。それ故、金属Hfを製膜する基板面、膜厚、基板温度などによってその界面組成は大きく異なる。さらに、異なるHfO₂/Si界面では同じ化学状態である二酸化シリコン成分でもその局所価電子状態は異なることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Si半導体基板上的の金属超薄膜成長を理解することは、原子混合、局所状態、反応特性、等々を解明するだけでなく、その表面界面で示す低次元物性やその応用を創生できるため非常に重要である。特に、周期表第4族に属するチタン、ジルコニウム、およびハフニウムは僅かな組成の違いによって光触媒、半導体素子、記憶媒体、セラミック、原子炉、超高真空材料などに応用される興味深い元素である。各分野で要求される特異な機能をこれらの混合試料からナノデザインできるようにすれば、持続可能なエネルギー源の調達、省エネ化、デバイス的小型設計、紫外線による除菌など、緊急に解決すべき課題にブレークスルーを起こすことができる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have succeeded to prepare ultrathin hafnium (Hf) films on clean Si semiconductor surfaces (Hf/Si), which are grown by a lever rule, by using electron beam heating. There some different chemical states of silicide species were observed at Hf/Si interface; such as HfSi, HfSi₂, and HfSi₄. Each of them shows individual reactivity with O₂ molecules. Therefore, the chemical states at the interface of the ultrathin Hf/Si films depend on a plane orientation, a thickness, temperature of substrate, and so on. On the other hand, metallic Hf component at surface shows high O₂ reactivity with barrier-less. Moreover, we have succeeded to reveal the different local valence electronic states at SiO₂ interface between HfO₂/SiO₂/Si and HfSi₂/SiO₂/Si samples by Auger-photoelectron coincidence spectroscopy. Our new findings will be very useful for preparing well-defined interfaces and surface structures for obtaining next generation nano materials.

研究分野：表面界面科学

キーワード：金属半導体ヘテロ界面 Si半導体 高誘電体材料 光電子分光 コインシデンス分光法 シンクロトロン放射光 酸化反応ダイナミクス 表面界面反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日常のあらゆる物がインターネットで繋がった IoT (Internet of Things) 技術の到来は、基礎技術開発から製品投入までを一貫して行ってきた日本半導体産業に新しい風を吹き込んでいた。そして、あらゆる物との接続は、我々の手元から情報を発信するスマート端末等を構成する大規模集積回路 (LSI) 等の更なる小型化、高性能化、安定化、省エネ化を今もって尚要求している。従来、LSI を構成する MOS-FET の開発では、「ムーアの法則 (= LSI に集積可能なトランジスタの数が約 3 年で 4 倍になる)」に従って SiO₂ ゲート絶縁膜の薄膜化を進めてきたが、膜厚限界に達したときに生じるゲートリーク電流が開発の障害となった。そして、近年、この法則を修正した「クーメイの法則 (= 単位消費電力当たりの性能)」を開発指針とし、MOS-FET を 2 次元から 3 次元にすることで薄膜化の限界を打ち破ろうとし続けている。

3 次元構造の導入が進む一方で、新 MOS-FET 材料の探索も進んでいる。現在、SiO₂ ゲート絶縁膜 (誘電率 $k = 3.9$) に代わる材料として高い誘電率を持つ二酸化ハフニウム (HfO₂, $k = 25$)、二酸化ジルコニウム (ZrO₂, $k = 18$)、酸化ランタン (La₂O₃, $k = 27$)、およびその複合酸化物などの高誘電率 (high- k) 材料に注目が集まっている。これらの high- k 材料を用いることで、SiO₂ 換算膜厚を薄くし、実際の high- k 膜の膜厚を厚くできるためリーク電流の問題を解消できる。

以上は、いずれもマクロの視点による新しいアプローチであり、IoT 社会に向かって日本が世界の半導体産業を牽引していくには、3 次元基板のチャンネル厚さを薄くし、その上に製膜する high- k 材料薄膜の薄膜化を推進する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、凹凸ある表面構造を持つ Si(110)や(557)基板や基本的な低指数面(100)、(111)基板に high- k 材料であるハフニウムの超薄膜を作製し、

① MOS-FET 3 次元基板の各部位 (チャンネルの山頂、側面部、チャンネルの谷底) に均一な厚みの high- k 超薄膜を作製できるか?

② MOS-FET 3 次元基板上に high- k 超薄膜を作製した時の表面界面構造、化学組成、および各部位で電子物性はどのようになるか?

の課題に取り組んだ。また、研究計画当初は、high- k 金属材料の低次元状態による量子閉じ込め効果で出現する電子状態の解明の解明なども計画していた。しかし、Si 基板上にハフニウムが吸着する様子が非常に複雑で、Hf/Si 表面界面で示す特定化学状態によって酸素分子との反応性が異なることが分かってきた。そこで、

③ Si 基板上に作製した Hf 超薄膜の表面界面を選別した酸化はどのように進行するか?

という研究課題に挑戦した。

3. 研究の方法

Si 単結晶上の high- k 金属材料 (ハフニウム、ジルコニウム、チタンなど) の作製条件は、愛媛大学に準備した超高真空層内で作製した。high- k 金属材料はいずれも高融点であるため電子線加熱法を採用することで、10⁻⁷ Pa 以下の超高真空中で試料を作製することに成功した。また、準備した試料は容易に酸化が進行するため、愛媛大学だけでなく分光実験を行う放射光施設 SPring-8 の BL23SU 表面化学実験ステーションおよび Photon Factory (PF) の BL11D でも試料を作製できるように研究環境を整えた。

試料の表面構造は、低速電子回折装置 (LEED@愛媛大学)、走査型電子顕微鏡 (SEM@愛媛大学) にて評価した。一方、試料表面界面の化学状態は、放射光施設 SPring-8 の BL23SU、PF の BL11D にて評価した。特に、SPring-8 の BL23SU では、10⁻⁸ Pa 以下の超高真空中で Hf 超薄膜を作製し、大気側に取り出すことなく並進運動エネルギー (E_i) の異なる酸素分子を照射することで異なる化学状態を示す Hf/Si 超薄膜の酸化ダイナミクスを特定化学状態を選別して観測した。一方で、表面界面の特定化学状態にある Si 原子の局所価電子状態の研究は、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法 (APECS) を用いて行った。APECS では、特定化学状態にある Si 原子から放出された Core-Valence-Valence オージェ電子スペクトル (CVV AES) のみを選別して測定できる [1]。CVV AES は価電子帯から放出されるため、特定原子を選別した表面準位や埋もれた界面準位を観測できる。APECS の測定は、ドイツ・ベルリンの放射光施設 Bessy-II においても実施を試みた。

4. 研究成果

①-1 Si 単結晶上に作製したハフニウム (Hf) 超薄膜の表面構造 [2-3]

異なる指数面の Si 清浄表面上に、電子線加熱法にて発生させた Hf 蒸気の堆積薄膜を作製した。Hf の融点は、2,230°C と高温であるため蒸発させることが難しく、超高真空層内のガスを最小限に抑えながら蒸着レートを $(2.5 \pm 0.1) \times 10^{-1}$ Å/min に制御して、ゆっくりと堆積させた。Si(100)-2×1、(111)-7×7、(110)-16×2 の低指数面および(557)の(111)-7×7 微斜面上に Hf 堆積

超薄膜を作製した。LEED を用いて Hf 膜作成直後の表面構造を観測したが、いずれもその表面構造は消失した。一方で、これらの試料を 800°C で加熱すると、元の清浄表面の基板構造を反映した LEED 像が現れたが、各回折スポットはぼけていた。図 1 には、Si(111)基板上に作製した Hf 超薄膜を 800°C でアニールした後に得られた SEM 像[(a) 2 ML, (b) 6 ML]を示している。Hf は島構造を示していることが分かる。特に、6 ML の Hf 超薄膜をアニールした結果については、長軸方向がランダムに走っているものの 7×7 の DAS 構造を反映していることが分かる。LEED 像に現れた回折パターンは、島の中に現れた Si 基板構造に由来しているものと考えられる。

①-2 Si 単結晶上のジルコニウム (Zr) 超薄膜作製について

Si 清浄表面を作製し、電子線加熱法にて発生させた Zr 蒸気の堆積薄膜作製を試みている。Zr の融点は、1,852°C と高温であるため蒸発させることが難しく、高温加熱による超高真空層内からのガス放出等も問題となっている。また、水晶振動子を用いて蒸着レートを求め、Zr の膜厚制御を検討しているが一部イオン化した Zr のイオン電流計測が困難を極めている。Zr の純粋な金属薄膜作製を目指し今後の検討が必要である。

② Si 単結晶上に作製した Hf 超薄膜の表面界面化学状態の解明 [2-3]

図 2 は、Si(100)-2×1 清浄表面上に作製した 2 ML の Hf 超薄膜の表面界面を選別した Hf 4*f*、Si 2*p*、および O 1*s* 光電子スペクトルである。(A), (B), および(C)は表面法線方向より測定したバルク敏感スペクトル、(a), (b), および(c)は、表面法線方向 70° より検出した表面敏感スペクトルである。図 2 (A)および(a)中の Hf 4*f* 光電子スペクトルには、低結合エネルギー (*BE*) 側より金属 Hf 成分、HfSi 成分、が現れた。また、高結合エネルギー側にはわずかな酸化に由来する成分も現れた。Si 2*p* 光電子スペクトルにも同様の成分が現れ、低 *BE* 側より金属 Hf 層中に拡散した Si 成分、HfSi 成分、および Bulk Si 成分である。また、異なる(111)面上に作製した Hf 超薄膜についても同様の測定を行ったところ、これらの成分に加えて HfSi₄ 成分に帰属できる成分が Hf 4*f* および Si 2*p* 光電子スペクトル上に現れた。Si(111)上の Hf 超薄膜は 2 ML と 6 ML と異なる膜厚を用意し、膜成長における各成分の強度変化を比較することで、Hf は Si(111)基板上に堆積する初期に HfSi₄、HfSi を形成し、その上に金属 Hf 膜が成長することが分かった。これは同 4 族のチタンが Si 基板に成長するときの Lever

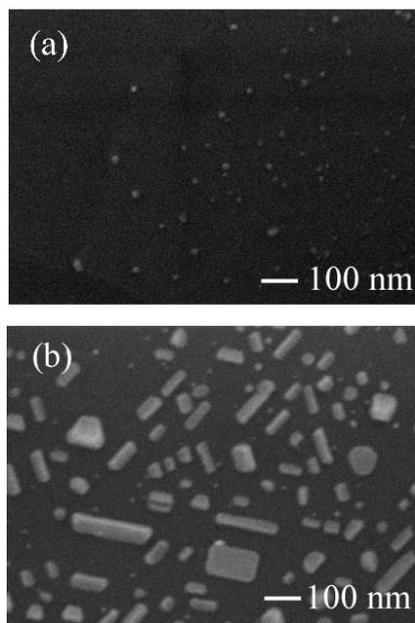


図 1. Si(111)-7×7 清浄表面上に Hf 超薄膜 [(a) 2 ML, (b) 6 ML] を 800°C で加熱した後の SEM 象。

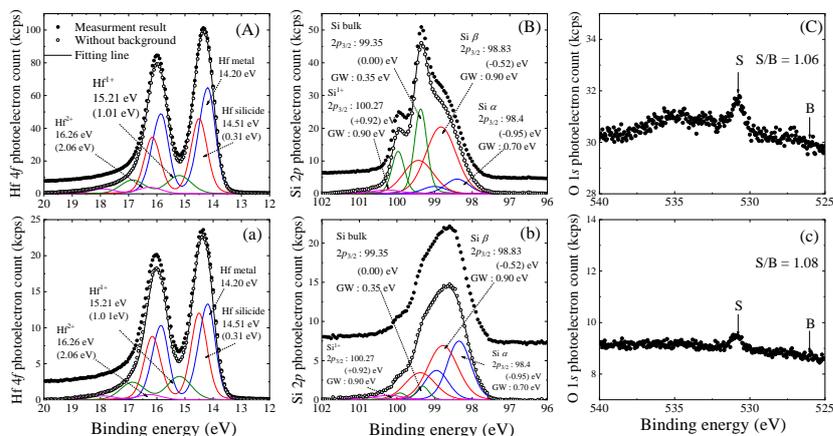


図 2. Si(100)-2×1 清浄表面上に作製した 2 ML の Hf 超薄膜の表面界面を選別した Hf 4*f*、Si 2*p*、および O 1*s* 光電子スペクトル。(A), (B), および(C)は表面法線方向より測定したバルク敏感スペクトル、(a), (b), および(c)は、表面法線方向 70° より検出した表面敏感スペクトル。

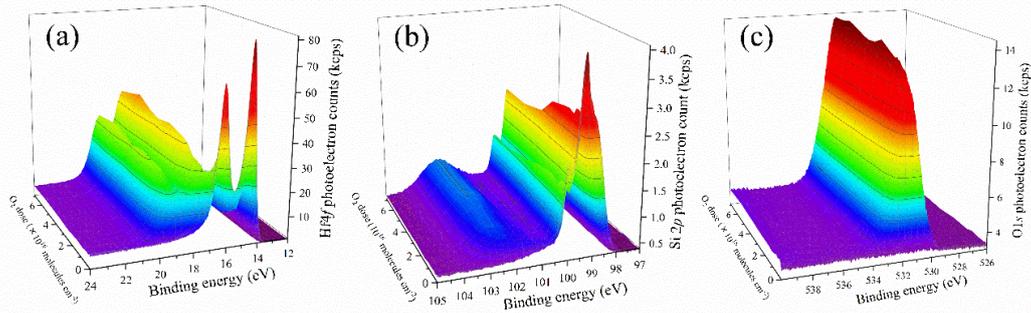


図3. Si(111)-7×7 清浄表面上に作製した 2 ML の Hf 超薄膜の酸化中に観測した(a) Hf 4*f*, (b) Si 2*p*, および(c) O 1*s* 光電子スペクトルの変化。全て表面法線方向 70° より検出した表面敏感スペクトル。

ルールと同じであることが分かった。

続いて、この試料を 800°C で加熱すると、いずれの基板面においても金属ハフニウムは Hf ジシリサイド (HfSi₂) へと変化した。800°C の加熱では超高真空中で吸着した残留酸素種による酸化物は全て除去できることも分かった。

これらの表面は全て異なる化学状態にある Si や Hf の酸化過程を追跡するのに適した試料であり、特定化学状態を選別した酸化過程を明らかにすることは、複雑な Si 半導体基板上に表面界面組成を制御した均一な HfO₂/Si 超薄膜を作製するために必要不可欠な学術的情報を提供しうる。

各基板毎に得られた成果については、原著論文[2-3]として報告済みで、最近得られた成果については現在投稿中である。

③ Si 単結晶上に作製した Hf 超薄膜の表面界面化学状態を選別した酸化過程の解明 [2-3]

図3は、Si(111)-7×7 清浄表面上に作製した 2 ML の Hf 超薄膜に断続的に 0.03 eV の並進運動エネルギー (*E*) を持つ酸素を曝露した後に得られた (a) Hf 4*f*, (b) Si 2*p*, および(c) O 1*s* 光電子スペクトルである。全てのスペクトルは表面法線方向 70° より観測した表面敏感スペクトルである。表面に堆積した金属 Hf 超薄膜が酸化し、その後界面にある HfSi 成分、そして Si 基板の酸化が進行したことが分かる。

図4には図3(b)の異なる量の酸素曝露後に得られた Si 2*p* 光電子スペクトルとそのフィッティング結果を示した。(a)は酸素曝露前の Hf/Si(111)から得られたスペクトルである。フィッティング結果より、界面層のシリサイド HfSi₄ (Si 1)、HfSi (Si 2)、および金属 Hf 層中の Si (Si 3) が存在することが分かった。次いで、図4の(b)~(e)は、(b) 2.4×10^{12} , (c) 1.1×10^{15} , (d) 2.2×10^{15} および(e) 7.2×10^{16} molecules cm⁻² の酸素を曝露した後に得られたスペクトルとそれらのフィッティング結果である。極少量 2.4×10^{12} molecules cm⁻² の酸素曝露によって低 *BE* 側に現れた Si 3 が消失し、低酸化数の Siⁿ⁺成分が現れた。酸化が進行するに従って、HfSi 成分の部分酸化がみられ、(e) 7.2×10^{16} molecules cm⁻² の飽和酸化状態では SiO₂、サブオキシド (Siⁿ⁺, *n* = 1, 2, 3)、Hf シリケート (Hf-O-Si, Si*), Hf シリサイド (HfSi₄, HfSi) の存在が明らかとなった。このような複雑な界面組成は異なる膜厚が異なることで異なってくることから

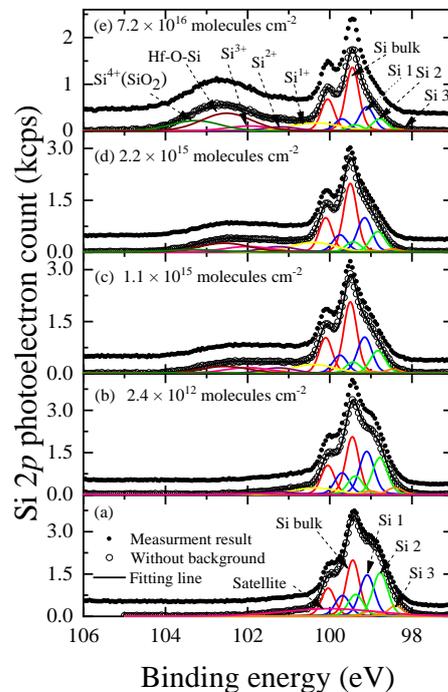


図4. 異なる酸素曝露量で観測された 2 ML の Hf/Si(111)から得られた Si 2*p* 光電子スペクトル。

各 HfO_2 超薄膜作製における各化学状態の酸化制御の重要性を示唆している。

同様に $\text{Hf } 4f$ および $\text{O } 1s$ 光電子スペクトルをフィットすることで詳細な酸化過程を解析中である。これらの結果は、原著論文としてまとめるために執筆中である。

表面界面の複雑な組成の制御を目指して $E_L = 2.2 \text{ eV}$ の超音速酸素分子線を照射した後に得られた $\text{Si } 2p$ 光電子スペクトルである。図 5 (a) は同じく酸素分子線照射前のスペクトルである。図 5 (b) ~ (e) の酸素照射量は、(b) 1.5×10^{16} , (c) 4.7×10^{16} , (d) 2.2×10^{17} および (e) $1.5 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-2}$ である。また、これらのフィッティング結果も示した。酸素曝露と異なり酸化飽和状態での酸化成分の組成比に違いがみられた。主成分は基板直上の SiO_2 成分であり、 Hf シリケートが僅かに存在するもののサブオキサイド成分はほとんどなくなった。また、酸素曝露では未反応で界面残っていた HfSi 成分もほとんど見られなくなり、 HfSi_4 が僅か残っている程度である。

図 5 の $\text{Si } 2p$ 光電子スペクトルに加えて、 $\text{Hf } 4f$ および $\text{O } 1s$ 光電子スペクトルも同様のフィット解析をすることで酸素曝露と超音速酸素分子線照射での酸化過程を見出すことにも成功している。これらについても現在まとめている段階である。一方で、 $\text{Hf/Si}(100)$ 試料の酸化過程については原著論文[3]として報告した。

④ $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ および $\text{HfSi}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ の SiO_2 界面を選別した局所価電子状態の研究 [2]

申請者は、これまでの申請者の研究で Si 単結晶上に作製された同じ SiO_2 状態でも表面もしくは界面に存在する SiO_2 で局所価電子状態が異なることを APECS にて観測してきた[4-5]。上記① ~ ③ の研究成果の過程で実験的に $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ および $\text{HfSi}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ のような試料を準備することができた。そこで、表面界面で同じ化学組成でも異なる層に存在する SiO_2 を選別した局所価電子状態を観測した。

図 6 は、APECS によって得られた $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ (Open circles with solid line) および $\text{HfSi}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ (Filled circles with solid line) の SiO_2 層を選別して得られた $\text{Si } L_{23} VV$ オージェ電子スペクトル (AES) である。横軸は、2 正孔終状態を反映した BE スケールである。同じ組成である SiO_2 から放出された $\text{Si } L_{23} VV$ AES であるにも関わらずその分布に違いが現れた。特に、 $\text{Si } L_{23} VVAES$ のカットオフの違いは物性を決める価電子帯上端から放出されたオーজে電子が分布している。この結果は、 $\text{HfSi}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 中の SiO_2 の方が、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ 界面の SiO_2 よりもバンドギャップが $1.5 \pm 0.7 \text{ eV}$ 低 BE 側にシフトしていることを示している。本スペクトルを得るには放射光光源を用いて 1 週間程度かかっていたため、これを 1 日で計測可能な APECS 装置の開発に従事するため Bessy-II での研究滞りも行った。

以上の結果は、本研究によって申請者が独自に進めた成果であり、現在原著論文として 2 報告済みで、今後数報投稿するための準備を進めている。

<引用文献>

[1] T. Kakiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 044711 (2015)., [2] T. Kakiuchi *et al.*, *Surf. Sci.* **681**, 9 (2019)., [3] T. Kakiuchi *et al.*, *Surf. Sci.* **693**, 121551 (2020)., [4] T. Kakiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084703 (2011)., [5] T. Kakiuchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 074706 (2012).

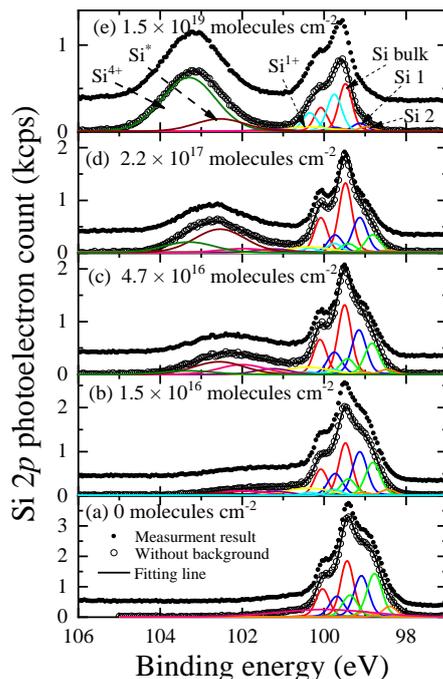


図 5. $E_L = 2.2 \text{ eV}$ の超音速酸素分子線照射で観測された 2 ML の $\text{Hf/Si}(111)$ から得られた $\text{Si } 2p$ 光電子スペクトル。

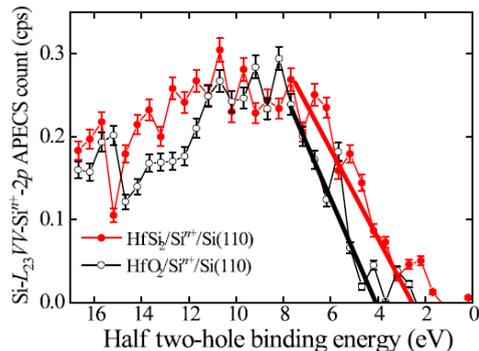


図 6. $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ [Open circles with solid line] および $\text{HfSi}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(110)$ [Filled circles with solid line] の SiO_2 層を選別して得られた APECS スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuhiro Kakiuchi, Kyouhei Ikeda, Kazuhiko Mase, Shin-ichi Nagaoka	4. 巻 681
2. 論文標題 Local valence electronic states of silicon (sub)oxides on HfO ₂ /Si-(sub)oxide/Si(110) and HfSi ₂ /Si-(sub)oxide/Si(110) Islands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 9-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.10.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kakiuchi Takuhiro, Yamasaki Hideki, Tsukada Chie, Yoshigoe Akitaka	4. 巻 693
2. 論文標題 Initial oxidation processes of ultrathin hafnium film and hafnium disilicide islands on Si(100)-2×1 surfaces studied using core-level X-ray photoelectron spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121551-(1)~(8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.susc.2019.121551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takuhiro Kakiuchi, Kyohei Ikeda, Kazuhiko Mase, Shin-ichi Nagaoka
2. 発表標題 Si-(sub)oxides selective local valence electronic states of HfSi ₂ /Si-(sub)oxides/Si(110) and HfO ₂ /Si-(sub)oxides/Si(110)
3. 学会等名 The International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 垣内拓大、山崎英輝、塚田千恵、吉越章隆
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第12回分子科学討論会2018福岡
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuhiro Kakiuchi, Hideki Yamasaki, Chie Tsukada, Akitaka Yoshigoe
2. 発表標題 Influence of hafnium chemical state difference on initial silicon oxidation at interface between hafnium deposition and Si(100) substrate
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 垣内拓大、小山大輔、間瀬一彦
2. 発表標題 HfO ₂ /Si超薄膜からのハフニウムジシリサイド形成とその表面局所電子状態
3. 学会等名 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Daisuke Koyama, Masahiro Yamasaki, Takuhiro Kakiuchi, Shin-ichi Nagaoka, Kazuhiko Mase
2. 発表標題 Thickness Dependency of Local Valence Electronic State at Surface/Interface of Ultrathin HfSi ₂ /Si(110) Film
3. 学会等名 日本化学会 第98春季年会 (2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuhiro Kakiuchi, Daisuke Koyama, Akitaka Yoshigoe
2. 発表標題 Initial oxidation process of ultrathin hafnium film on Si(111) surface studied by Hf 4f, Si 2p, and O 1s core-level spectroscopy
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----