

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月28日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23760035

研究課題名（和文） 金属・金属酸化物高誘電体超薄膜の表面界面近傍に特異な局所価電子状態の定量的観測

研究課題名（英文） Quantitative Measurements of Local Valence Electronic States at Specific Surface and Interface of Ultrathin Metals and Metal Oxides High Dielectric Films

研究代表者

垣内 拓大（KAKIUCHI TAKUHIRO）

愛媛大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：00508757

研究成果の概要（和文）： 長周期の表面1次元性を示すSi(110)-16×2清浄表面の構造としてAdatom-Bucklingモデルが最適であることを実験的に決定した。また、同試料の表面を水素化したH/Si(110)は、表面にある電子が全て消失するためにSiの価電子帯上端が～1eV高結合エネルギー側にシフトすることを解明した。しかし、Si(110)-16×2やH/Si(110)-1×1面上に金属・金属酸化物の超薄膜を作製することはできなかった。

研究成果の概要（英文）： We have concluded that the Adatom-Buckling (AB) model is most suitable for the reconstruction surface structure of Si(100)-16×2 using Si-2p photoelectron - Si-L₂₃VV Auger electron coincidence spectroscopy. In addition, the valence band maximum of Si(110) surface terminated by hydrogen atoms (H/Si(110)-1×1) is shifted by ~1 eV to the higher binding energy side in comparison with that of Si(110)-16×2 clean surface. However, we could not make the ultrathin metal and metal oxide films on Si(110)-16×2 surface or H/Si(110)-1×1 surface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：シリコン、表面界面、局所価電子状態、オージェ電子-光電子コインシデンス分光、高誘電体超薄膜

1. 研究開始当初の背景

Si半導体産業におけるMOS-FETの開発では、多種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た。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となっていた。

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。

2. 研究の目的

Si 単結晶基板上に高誘電体材料である HfO_2 超薄膜を作製するために、電子線衝撃型の金属蒸着源を作製する必要があった。しかし、目的試料を十分に加熱することができず、Si 単結晶上に HfO_2 超薄膜を作製することができなかった。そこで、新たな研究目的として、長周期の表面 1 次元構造を示す Si(110)- 16×2 面の表面局所価電子状態の研究とそれに基づいた表面構造モデルの検討を行った。さらに、Si(110)- 16×2 面上の 1 次元構造は、大気暴露に対して不安定であることが分かっているが、水素吸着させた H/Si(110) 表面は大気暴露に対しても安定であることが分かっている。そこで、本研究では、Si(110)- 16×2 清浄表面と H/Si(110) 表面の表面価電子状態の違いを定量的に解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

Si(110)- 16×2 清浄表面は、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に電流を流して抵抗加熱することで作製した。これに $1,600^\circ\text{C}$ 以上に加熱したタングステンフィラメント上で熱解離させた水素原子を曝露することで H/Si(110) を作製した。

(2) 試料の表面構造の評価

Si(110)- 16×2 および H/Si(110)- 1×1 表面の構造は、低速電子回折 (LEED) 装置を用いて評価した。

(3) 試料の表面化学組成・状態の評価

Si(110)- 16×2 および H/Si(110)- 1×1 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。

(4) 試料の表面局所価電子状態の評価

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。

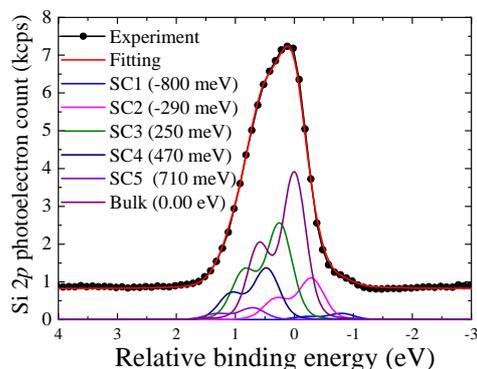


図 1. Si(110)- 16×2 面の Si-2p 光電子スペクトル。

4. 研究成果

(1) Si(110)- 16×2 清浄表面の表面構造について

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 光電子スペクトルである。坂本らの報告 [K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009).] 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。このスペクトルの電子の脱出深さ (ED_{PES}) は 3.3 \AA であり、この値は Si(110) の約 2 層程度の厚みに対応する。そこで、Si(110)- 16×2 清浄表面の表面構造と局所価電子状態を調べるためにさらに表面敏感な Si-2p 光電子スペクトルを得るために Si-2p 光電子-Si- L_{23} VV オージェ電子コインシデンススペクトル (Si-2p-S- L_{23} VV PEACS) を測定した。Si-2p-S- L_{23} VV PEACS の ED_{PEACS} は、光電子とオージェ電子の脱出深さの相乗効果で表されるため 1.5 \AA となる。これは、Si(110) の 1 原子層 (1.9 \AA) よりも短い。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 ($AeKE$) は、オージェ電子スペクトルのメインピーク近傍でピークを示した 85.9 eV ,

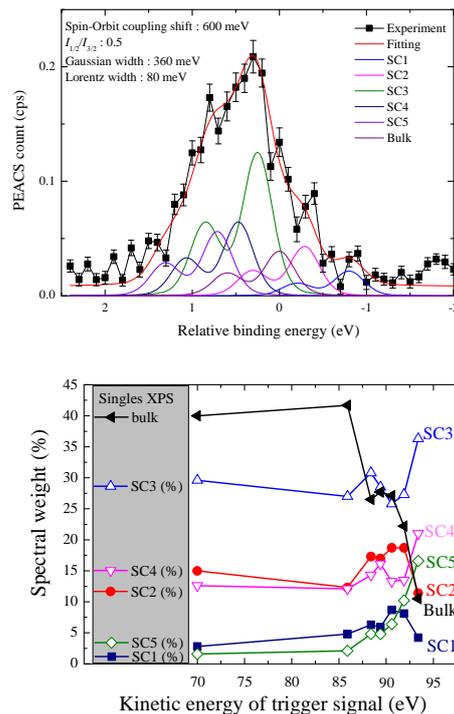


図 2. (上) Si(110)- 16×2 面の Si-2p-Si- L_{23} VV PEACS (●と実線) と Voigt 関数を用いたカーブフィッティングの結果 (実線のみ)。 (下) 異なるオージェ電子をトリガーシグナルとした時の各表面サイトの面積比を比較した図。

88.4 eV, 89.4 eV, 90.6 eV, 91.9 eV, 93.4 eV を選択した。図2の上側に、 $AeKE=93.4$ eV で測定した $Si-2p-S-L_{23}VV$ PEACS を示した。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の下に示すように、特に SC3、SC4、SC5 の面積比が増大しているのは、 $Si(110)-16\times 2$ 清浄表面の SC4: アドアトムサイトに S_1 表面準位が局在し、SC5: ダングリングボンドを持った Buckled lower atoms 上に S_3 表面準位が局在し、SC3 サイトには特定の表面準位が局在していないことを示している。一方で、トリガーシグナルの $AeKE$ が 91.9 eV および 90.6 eV では、SC1 および SC2 の面積比が増大した。これは、SC1: ダングリングボンドを持った Buckled upper atoms サイトに S_2 表面準位が局在し、SC2: ダングリングボンドを持った Unbuckled atoms サイトには S_4 表面準位が局在していることを示している。以上の結果は、 $Si(110)-16\times 2$ 清浄表面のさっ構成構造として AB model が最も有力であることを示している。その他の表面モデルでは、 $Si-2p-S-L_{23}VV$ PEACS で測定した内殻準位と表面価電子準位の相関関係を説明することはできなかった。これにより、 $Si(110)$ 面を利用したデバイス開発が原子スケールで発展していくことが可能になると考えられる。

(2) $H/Si(110)-1\times 1$ 水素化表面の表面構造と表面局所価電子状態の変化について

$Si(110)-16\times 2$ 面の最安定構造を決定することができたので、同表面を水素化することで表面電子状態がどのように変化するかを研究した。図3は、 $H/Si(110)-1\times 1$ 表面の $Si-2p$ 光電子スペクトルである。図1で観測された表面サイトはすべて消失し、 Si バルクサイト、表面水素化サイト、および OH の吸着による Si^{1+} となった。 Si^{1+} サイトの強度は、非常に弱いため、解離水素を発生する際に 1600°C まで加熱したフィラメント近傍の超

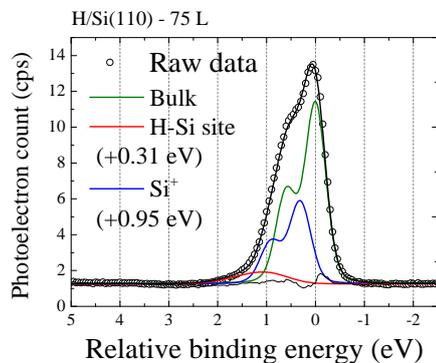


図3. $H/Si(110)-1\times 1$ 面の $Si-2p$ 光電子スペクトル。

高真空槽周辺からの H_2O 放出が原因だと考えられる。図4の(上)は、 $Si(110)-16\times 2$ 清浄表面の最表面の adatom サイトを選別して測定した $Si-L_{23}VV-Si-2p$ APECS をしめし、

(下)は、 $H/Si(110)-1\times 1$ 面の表面水素化サイトのみを選別して測定した $Si-L_{23}VV-Si-2p$ APECS である。いずれも最表面にある原子の価電子帯から放出されたオージェ電子スペクトルである。2つのスペクトルを比較すると、メインピークを境に強度が異なっていることが分かる。 $Si(110)-16\times 2$ 清浄表面ではメインピークよりも高運動エネルギー側で強い強度を示しているが、 $H/Si(110)-1\times 1$ 面では、低運動エネルギー側で強い強度を示している。これは、水素吸着によって、バルクのバンドギャップ中に存在した表面準位が全て消失したことを示している。今後、得られたスペクトルを詳細に解析することで、定量的議論を行う。

最後に、 $H/Si(110)-1\times 1$ を大気圧に曝露することで、表面構造の安定性、表面化学の変化及び、表面局所価電子状態の変化を観測した。その結果、 $H/Si(110)-1\times 1$ の表面構造は、大気圧曝露に対して不活性であり、1次元性を保持することが分かった。一方で、表面の酸化も確認されたことから、酸化はバルク拡散して進行することが推測された。そして、

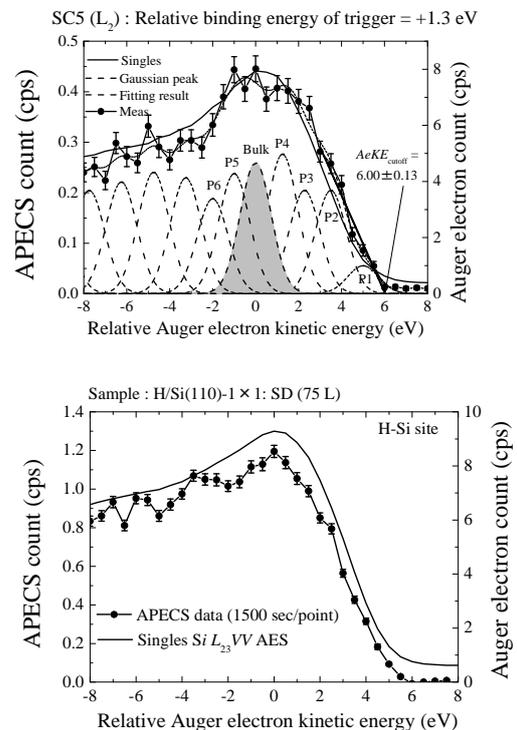


図4. (上) $Si(110)-16\times 2$ 清浄表面の adatom サイトを選別して測定した $Si-L_{23}VV-Si-2p$ APECS。(下) 表面を水素終端した $H/Si(110)-1\times 1$ 清浄表面の水素吸着 Si サイトを選別して測定した $Si-L_{23}VV-Si-2p$ APECS。

酸素吸着によって表面のバンドギャップが広がるような Si- L_{23} VV-Si-2p APECS スペクトルのシフトが確認できた。

本研究によって、Si(110)の表面 1 次元性を利用した原子スケールで半導体素子を製造しようとする場合、超高真空下だけでなく、大気圧中でも加工処理が可能であることが示唆された。

(3) 高融点金属蒸着源の作製について

HfO₂のような高融点金属を蒸着できる電子線衝撃型の蒸着源の作製を行った。その結果、試料を 1,200°C 付近まで加熱することができたが、それ以上は、超高真空槽内からのガス放出や電極間での放電が問題となり、実験が困難となった。今後は、金属蒸着源の改良を行うことで、Si(110)-16×2 面や H/Si(110)-1×1 面上に HfO₂ 超薄膜を作製し、その表面第 1 層や埋もれた界面層の局所価電子状態を解明していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

1. 垣内拓大、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による SiO₂/Si 超薄膜の表面界面基板を選別した局所価電子状態の研究、第 32 回表面科学学術講演会、2012 年 11 月 22 日、東北大学さくらホール
2. 垣内拓大、佐藤勇輝、花岡咲、長岡伸一、間瀬一彦、オージェ電子-光電子コインシデンス分光法による Si(110)-16×2 清浄表面の局所価電子状態の観測、第 6 回分子科学討論会 2012 東京、2012 年 9 月 19 日、東京大学本郷キャンパス
3. T Kakiuchi, Y. Sato, S. Hanaoka, R. Sakao, S. Arae, M. Tanaka, S. Nagaoka and K. Mase, Local Valence Electronic States of Si(110)-16×2 Clean Surface Studied Using Auger-photoelectron Coincidence spectroscopy, March 15-16, 2012, Epochal Tsukuba
4. T. Kakiuchi, Y. Sato, S. Hanaoka, S. Kajikawa, H. Hayashita, M. Ogawa, S. Arae, S. Wada, T. Sekitani, M. Tanaka, and K. Mase, Construction and Evaluation of Auger-photoelectron Coincidence Apparatus at BL13 of HiSOR, The 16th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, March 1, 2012, Hiroshima University
5. 垣内拓大、久保田裕之、田原雅士、間瀬一彦、長岡伸一、Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造モデル、第 5 回分子科学討論会 2011 年札幌、2011 年 9 月 20 日、札幌コンベンションセンター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

垣内 拓大 (Takuhiro Kakiuchi)

愛媛大学大学院・理工学研究科・助教

研究者番号：00508757