## Hf02 成膜における PLD レーザー強度が Si 基板の表面酸化に与える影響 Influence of laser fluence on surface oxidation of Si substrate for PLD growth of HfO2 layer

## <sup>0</sup>上岡 聡史, 三宅 省三, 吉田 晴彦, 新船 幸二, 佐藤 真一, 堀田 育志(兵庫県立大学) <sup>°</sup>Satoshi Ueoka, Syozo Miyake, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, Shin-ichi Satoh and Yasushi Hotta (Univ. of Hyogo)

E-mail: er15g003@steng.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】近年、シリコン基板上の High-k 酸化物/SiO<sub>2</sub>の界面において、界面酸素イオンの変位により 生じる界面双極子が注目されている。<sup>[1,2]</sup> 界面双極子が存在する High-k ゲートスタックではその動作閾値 電圧がシフトすることが知られており、そのことからシリコン基板の表面ポテンシャルが変化していると 考えられる。また、主として界面双極子は界面における酸素イオン面密度差によって自発的に生じると考 えられている。<sup>[2]</sup>そこで、この様な双極子を上手く利用すると外部からの電圧印加なしに半導体表面に電 界変調を加えることが可能となる。一方、双極子の遮蔽長は短いため、双極子の存在する界面をより半導 体の近くに配置した構造が望ましい。しかし、Si 基板に High-k 膜を堆積する際、意図せぬ Si 表面の初期 酸化によって双極子界面と半導体表面の間にある SiO<sub>2</sub>層の膜厚が設計よりも厚くなる場合がある。このた め、High-k 膜の成膜時における Si 表面の初期酸化を制御する成膜条件の最適化が必要となる。今回、High-k 材料の HiO<sub>2</sub>を選択し、Si 基板上に HiO<sub>2</sub>膜を堆積する際の PLD 法におけるレーザーエネルギー密度を変 化させることにより、HiO<sub>2</sub> と Si 基板との界面における初期酸化膜の形成にどのような影響を及ぼすのか 調べた。

【実験方法】HfO<sub>2</sub>薄膜は、PLD 法によって RCA 洗浄および HF エッチングを施した p型 Si(100)基板上に作製された。このとき、 HfO<sub>2</sub>多結晶体ターゲットを用い、成膜雰囲気と基板温度をそれぞ れ超高真空(<10<sup>6</sup>Tor)と室温に固定し、レーザーエネルギー密 度を 0.9J/cm<sup>2</sup>、1J/cm<sup>2</sup>、1.5J/cm<sup>2</sup>、2J/cm<sup>2</sup>、2.5J/cm<sup>2</sup>、3J/cm<sup>2</sup>と変化 させて成膜を行った。ただし、レーザーエネルギー密度が 3J/cm<sup>2</sup> におけるスポットサイズは 26.3mm×4.63mm であり、その他のレ ーザーエネルギー密度においてはスポットサイズを 30.5mm× 7.38mm とした。また、HfO<sub>2</sub>層の膜厚は、2nm に固定した。得ら れた HfO<sub>2</sub>/Si(100)試料の界面 SiO<sub>2</sub>層の膜厚および界面近傍の Hf の化学状態をX線光電子分光(XPS)測定によって調べ、成膜時のレ ーザーエネルギー密度との相関を調べた。

【実験結果】図1は、HfO,成膜直後(As depo.)の試料について、界 面 SiO,層の膜厚をレーザーエネルギー密度の関数としてプロッ トしたものである。この図よりレーザーエネルギー密度を増加さ せるにつれ、界面 SiO,層の膜厚が増加することがわかる。HfO2 層の成膜は超高真空中で行っているため、この SiO, 層の成長は酸 素の化学定量比から考えて単純に Si 基板表面の酸化では説明でき ない。そこで Hf の酸化状態を調べるため、HfO,層中の Hf 4f 内殻 光電子スペクトルの測定を行った。図2はレーザーエネルギー密度 が低い場合( $1J/cm^2$ )と高い場合( $3J/cm^2$ )について結果を示しており、 エネルギー密度が低い場合では HfO,のピークのみが得られている のに対し、高い場合ではHfO2のピークに加え金属Hfのピークが観 測された。このことから、界面SiO,層の成長は、HfO,の還元によって 得られた酸素によって起こっており、これが成膜時のレーザーエネ ルギー密度が高くなることでより増長されることがわかった。よって、 成膜中の初期酸化の抑制にはレーザーエネルギー密度を2J/cm<sup>2</sup>以 下にする必要があることが分かった。



【参考文献】 [1] K. Kita et al., Appl. Phys. Lett. 94,132902 (2009). [2] T. Watanabe et al., ECS Trans., 64, 3 (2014). 【謝辞】本研究の一部はNEDOから委託され実施したものであり、関係各位に感謝する。