

## Ti (0001) 表面窒化過程のリアルタイムモニタリング光電子分光

石塚 眞治<sup>a</sup>, 高桑 雄二<sup>b</sup>, 吉越 章隆<sup>c</sup>,  
寺岡 有殿<sup>c</sup>, 水野 善之<sup>d</sup>, 頓田 英樹<sup>e</sup>, 本間 貞一<sup>f</sup>  
<sup>a</sup>秋田工業高等専門学校・物質工学科, <sup>b</sup>東北大学・多元物質化学研究所,  
<sup>c</sup>日本原子力研究所・放射光科学研究センター,  
<sup>d</sup>スタンフォード大学・スタンフォード加速器センター,  
<sup>e</sup>熊本大学・自然科学研究科, <sup>f</sup>千葉工業大学・精密機械工学科

### 背景

近年の半導体デバイスの微細化に伴い、その電気配線の微細化も急速に進んでいる。しかし、配線に使用されている銅 (Cu) は半導体にとって汚染物質であり、導体内への拡散を防がなくてはならない。その拡散制御のバリアメタルとして注目され、利用されているのが窒化チタン (TiN) である。また、このTiNは化学的に活性なチタン (Ti) 表面の保護膜としても非常に有望である[1]。これまでTi窒化について多くの研究が進められてきたが、極薄TiN膜の形成過程の研究はまだ十分とは言えない。そのため、今後ナノテクノロジーなどへの応用に向けて、原子スケールでのTi単結晶表面の窒化過程の解明と制御が重要、かつ不可欠とされている。

そのため、本研究では極薄窒化膜によるTiナノ構造体の表面不動化機構の解明を目的として、Ti (0001) 単結晶表面の窒化について、Ti 2pとN 1sの内殻準位の光電子スペクトルをリアルタイムモニタリングすることにより、温度によるTi (0001) 表面での窒素の吸着と窒化状態の変化を明らかにした。

### 実験

Ti表面の窒化実験はビームラインBL23SUに常設されている表面化学反応分析装置 (SUREA2000) で行った[2]。実験に用いた試料は単結晶のTi (0001) 表面である。試料表面はAr<sup>+</sup>イオンスパッタリング (1 keV, 1.5  $\mu$ A)

と加熱処理 (600°C) を繰り返す事で清浄化した。この処理で塩素や硫黄などの汚染物は除去でき、1 × 1 構造が低速電子回折で観測された。窒化反応の窒素源には窒素ガス (N<sub>2</sub>) を用い、バリアブルリークバルブを用いて反応槽へ導入した。反応槽内の窒素分圧 (P<sub>N2</sub>) はすべての実験を通して2.6x10<sup>-5</sup> Paである。試料をあらかじめ所定の温度に加熱、保持した状態で試料を窒素ガスに曝露し、試料表面を窒化した。試料温度は熱電対で測定した。窒化中にN 1s (60秒) とTi 2p (108秒) 光電子スペクトルを交互に測定した。測定に使用した放射光のエネルギーは662 eVで、N 1sおよびTi 2p光電子の脱出深さ $\lambda$ は7 Å であり、表面敏感な測定条件である。

### 結果および考察

図1に試料温度200°C と400°C で思慮表面を窒化したときの窒素曝露量に対するTi 2p<sub>3/2</sub>光電子ピーク位置の変化の様子を示す。200°C、400°C どちらの場合でも窒素曝露量100 Lまではピーク位置が急激に変化している。しかし、100 L窒素を曝露した後、200°Cではピーク位置が454.4 eVでほぼ一定になるのに対し、400°Cでは454.6 eVで変化が非常に緩やかになり、その後徐々にピーク位置が高束縛エネルギー側にシフトしている。

以前我々が行ったTi (0001) 表面酸化過程の研究で、表面敏感条件で光電子分光測定を行った場合、Ti 2p光電子の低束縛エネルギー

ギー側に表面内核準位シフト (SCLS) 成分が観測され、酸素が表面に吸着することにより SCLS 成分が消滅する事が明らかになっている [3]。このことから、今回の窒化実験で観測された 100 L までのピーク位置の急激な変化は、酸化の場合と同様に、Ti (0001) 表面への窒素吸着による Ti 2p 光電子の SCLS 成分消滅が原因であると考えられる。

より多くの窒素原子と結合した Ti からの Ti 2p 光電子は高束縛エネルギー側にあらわれることから、400°C の方が 200°C の場合よりも Ti はより窒化されていると考えられる。

また、200°C でピーク位置が変化しなくなるのは窒化反応が停止したためであり、400°C で徐々に高束縛エネルギー側にピークがシフトしているのは、表面への急速な窒素吸着後も徐々に窒化反応が進行しているためと考えられる。

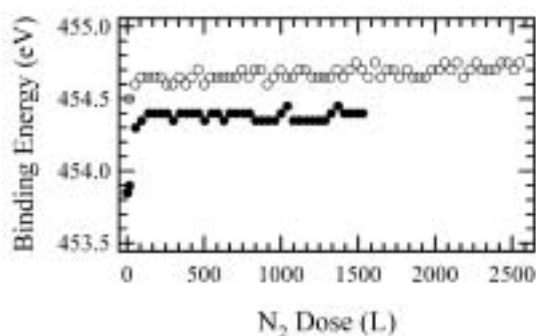


図1 200°C (●) と400°C (○) での窒化における Ti 2p<sub>3/2</sub> 光電子ピーク位置の窒素曝露量に対する変化

図2に N 1s 光電子強度の窒素曝露量に対する変化を示す。200°C では100 Lまでは光電子強度が急激な変化を示し、その後ほとんど変化しなくなる。一方、400°C の場合は100 Lまで急激に変化するの200°C の時と同じだが、その後徐々に光電子強度が増加している。

これらの変化は100 Lまでの急激な変化とその後の変化が試料温度により異なるという点で Ti 2p ピーク位置の変化と良い一致を示しており、このことから、Ti (0001) 表面の窒化反応は窒素曝露量100 Lまでに急激な

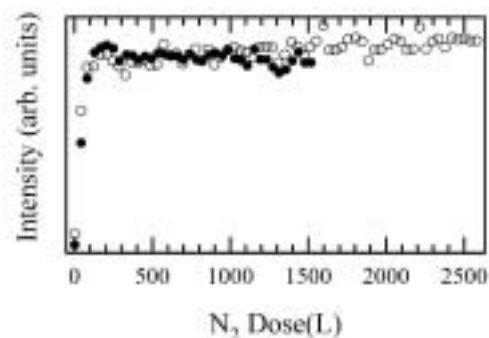


図2 200°C (●) と400°C (○) での窒化における N 1s 光電子強度の窒素曝露量に対する変化

窒素の吸着が起こり、200°C ではその後反応がほぼ停止すること、そして400°C ではその後徐々に窒化が進行していることが考えられる。

#### まとめ

Ti (0001) 単結晶表面の N<sub>2</sub> による窒化過程をリアルタイムモニタリング光電子分光を用いて観察した。200°C、400°C どちらの場合でも窒素曝露量100 Lまでは表面への急速な窒素の吸着が起こる。しかし、この時点で窒化状態に違いがあり、400°C の方がより窒化されている。その後、200°C では窒化反応は停止してしまうが、400°C ではその後も徐々に窒化が進行することが明らかになった。

#### 今後の課題

急激な変化を見せた極薄窒化膜形成初期過程を明らかにするためには、より低圧力で窒素を曝露する実験が必要である。また、窒素の内部拡散の有無を明らかにするために、バルク敏感条件での光電子分光測定が必要である。

#### 参考文献

- [1] 水野善之、本間禎一、真空45 (2002), 409.
- [2] 寺岡有殿、吉章隆、放射光15 (2002), 27.
- [3] Y. Takakuwa et al., Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B, **200** (2003), 376.