

Si(001)上のTiの初期成長と反応

石山 謙吾・多賀 康訓・一宮 彪彦*

(株) 豊田中央研究所 ☎480-11 愛知県愛知郡長久手町41-1

*名古屋大学工学部応用物理学科 ☎464-01 名古屋市千種区不老町

(1994年9月19日受理)

Initial Growth of Ti on Si(001) with Reaction

Kengo ISHIYAMA, Yasunori TAGA and Ayahiko ICHIMIYA*

Toyota Central Research and Development Labs., Inc.

41-1 Nagakute, Aichi, 480-11

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, 464-01

(Received September 19, 1994)

室温および約570Kまで加熱されたSi(001)上にTiを蒸着したときの成長モルフォロジを走査トンネル顕微鏡で観察した。0.1ML以下では、室温と加熱基板上で異なる単原子吸着構造が形成されることが見出された。加熱基板では、単原子吸着に伴ってSi表面原子の脱離が誘起される。約0.1ML以上の被覆率では、3Dクラスターの成長が見られた。室温ではこれに伴って基板の規則構造が破壊され、アモルファス化する。加熱基板でも、2×1テラスの再構築を伴いながら3Dクラスターが形成される。これらの観測から、従来、電子分光法で観測されていたTi/Si界面反応は、0.1ML以上のTi-Si混合相クラスター形成以降のものであり、これ以前に、単原子吸着の段階における反応が起こることが見出された。

1. はじめに

半導体デバイスに用いられる金属材料といえば、コンタクトおよび配線が主たるものであるが、デバイスの集積度が増し、トランジスタの寸法や配線幅が小さくなるにつれて、材料には、高電界強度、高密度電流、さらにそれらによる温度上昇に対する耐久性が要求されるようになる。最近、Al以外の金属材料、たとえば、CuやNi、Coなどがその候補とされ、実用化のための研究が行われている。高融点金属も、その中にあって有望な材料の一つである。これらの材料が選ばれる理由の一つとして、それらがSiと反応しシリサイドという化合物を形成する性質が重要である。デバイスプロセスでは、多くの場合、金属/Si積層構造のアニールによる固相反応を利用してシリサイドを形成する。形成したシリサイドが、熱的に安定であることだけでなく、反応により、新しいシリサイド/Si界面が形成され、基板の酸化膜や汚れの影響が少なくできる可能性があることも、安定した

界面の電気特性のためには好ましい。

このようなシリサイドの形成過程は、Hirakiら¹⁾によるAu/Si界面反応の発見以来、さまざまな金属について行われてきた。金属/Si界面反応の基礎過程である、Si-Si結合構造の破壊や、拡散のメカニズムについての研究も数多い。高融点金属もその例に漏れないが²⁻⁷⁾、なかでも、Ti/Si系は、よく調べられている系の一つである。Giudiceら³⁾は、SOR-XPSの観測によって、室温のSi(111)-2×1上にTiが蒸着されたときに、Ti蒸着膜厚の増加にともなって、TiSi₄ (被覆率<0.5Å), TiSi(0.5~6Å), Si solid solution in Ti(6~14Å)の順で混合層が成長し、14Å以上でTiの結晶が成長するモデルを得た。しかし、電子分光・電子回折という、空間分解能が限られた手法では、彼らがその重要性を強調した、基板の破壊を含む初期反応、拡散メカニズムと密接な関係をもつ反応相の組成分布やモルフォロジは直接的に観察されていない。

われわれは、STMを、室温と加熱されたSi(001)上に

蒸着されたTiの初期反応の観察に用い、オージェ電子分光法(AES)の結果との比較を行った。AESでは明らかでない、0.1MLオーダの吸着初期のモルフォロジをSTMで観察し、温度によって異なる2種類の単原子吸着構造が形成されることと、1ML以下でクラスタが形成されることを見出した。加熱基板上的のTi原子吸着に誘起されるSi表面との顕著な反応を見出した。これらから、Ti-Si界面形成過程を考察する。

2. 実験

基板はn型Si(001)(Sb doped, 0.01 Ω cm)を用いた。HF1%水溶液、H₂SO₄:H₂O₂=4:1混合溶液、純水洗浄の順に処理し超高真空中チェンバに導入した。900Kまでの脱ガスの後、10⁻¹⁰Torr台の超高真空中での1500Kのフラッシュ・アニールで清浄化した。RHEED図形はシャープな2 $\times$ 1図形を示し、STM像でダイマ穴密度が1%程度の再構成表面を得た。温度の測定はWRe熱電対で校正した赤外線放射温度計によって ± 10 Kの精度で行った。Tiは電子衝撃型の蒸発源を用い、 $\phi 2$ mmのロッドから蒸発した。蒸着速度は、0.001 $\sim$ 0.0015ML/sであった。

AES観察は、CMAを備えたオージェマイクロプローブ(JEOL JAMP10SX)を用いて行った。試料サイズは20 $\times$ 3 $\times$ 0.3mm³、1次電子加速電圧は3kV、電流は0.2 μ A、入射角80 $^\circ$ であった。エネルギー分解能は $\Delta E/E < 1\%$ であった。1次電子エネルギー10keVでRHEED図形の観察を行った。蒸着・分析中の真空度は、3 $\times 10^{-10}$ Torrであった。STM測定はJEOL JSTM-4500VTを用いた。試料サイズは7 $\times$ 1 $\times$ 0.3mm³、探針には、電界研磨したWワイヤを用いた。試料バイアスは-2 $\sim$ +2V、ト

ネル電流は0.1 $\sim$ 0.2nAとした。蒸着・加熱観察中の真空度は、1 $\sim$ 2 $\times 10^{-10}$ Torrであった。

3. 結果

3.1 オージェ電子分光

図1(a)は、室温のSi(001)に、Tiを蒸着したときの、SiL₂₃VV, TiM₂₃VV微分オージェスペクトルである。SiL₂₃VVの82eVのサブピークは、WallartらによってTiSiの組成をもつ混合相に起因するとされたものである⁴⁾。Tiの蒸着に伴うそれぞれのオージェピークの強度変化を図1(b)に示す⁸⁾。SiL₂₃VV, TiM₂₃VVの強度曲線は、その変化の特徴からI $\sim$ IIIの領域に区分される。領域Iでは、SiL₂₃VVのピークは、1MLまでに、ピークエネルギーが低エネルギー側に約1eVシフトするとともに、82eVのサブピークの強度が1.5ML以上で増加する。5ML以上の領域IIIは、金属Tiの脱出深さ約2MLに対応する指数減衰曲線である。IからIIIへの遷移領域に当たる領域IIは、中間組成の成長あるいは、Tiの不均一な核形成に対応している可能性がある。RHEED図形中の基板の整数次・分数次回折スポットとともに1MLまでに著しく減衰し、これ以降、5MLまでは拡散したバックグラウンドとなる。6 $\sim$ 8ML以上で、hcpTiに微結晶に対応する拡散した回折リングとロッドが現れる。

図2は、基板温度570Kのときのオージェピーク強度の変化である。SiL₂₃VV, TiM₂₃VVの強度の変化は、4 $\sim$ 5MLで強度変化が飽和する傾向を示している。9ML蒸着後のスペクトルには、82eVのピークの顕著な成長が認められ、91eVと82eVの強度比は、室温における2 $\sim$ 3MLのものに類似している。

これらの観測から、室温では、Si(001)上のTiの吸着

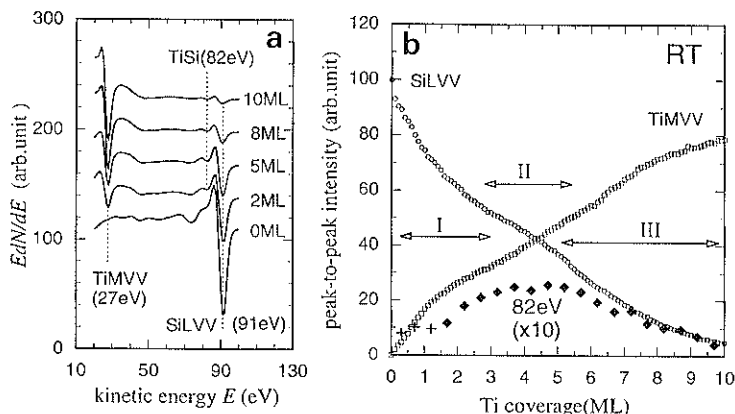


図1 室温のSi(001)基板上へのTi蒸着に伴う微分オージェスペクトルの変化と peak-to-peak 強度の変化
82eVのSiL₂₃VVサブピークは、TiSi混合層に起因するもの⁴⁾

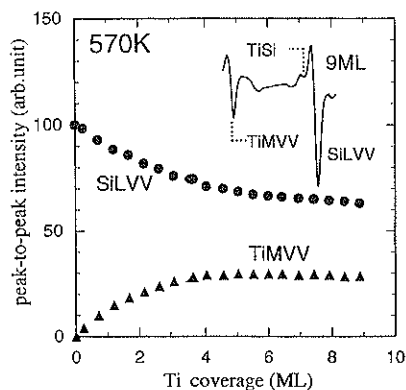


図2 570Kに加熱したSi(001)にTiを蒸着したときの SiL_{23}VV 、 TiM_{23}VV の強度変化
挿入図は9ML蒸着時のスペクトル。82eVピークの成長が見られる

によって、1ML以下の蒸着量ですでに基板の規則構造の顕著な破壊がおり、 TiSi に近い組成のアモルファス混合相が約5MLまで成長する。これ以降は、hcpTiが成長する。570Kでは、9ML程度までは、アモルファスあるいは微結晶の TiSi に近い混合層の形成が起こっていると推定される。

3.2 STMによる成長モルフォロジ

図3に、室温の基板にTiを被覆率0.01ML程度蒸着

して形成されたTiの吸着構造のSTM像を示す。この構造は、隣り合う二つのダイマのちょうど中間にピークをもつ像として観察される。室温では、このサイト以外にもダイマ列間のサイト上の吸着が観察されたが、その数は、全体の数%以下であった。

室温のSi(001)に蒸着されたTiの2MLまでのモルフォロジの変化を図4に示す。0.04MLでは、蒸着されたTiは、ダイマ列上に明るく見える。これらの大部分の、一様なサイズの明るい斑点は、図3に示したものであり、無秩序に分布する。また、ステップ端などへの優先的な吸着も認められない。矢印で示したものは、複数原子からなるクラスタであると思われる。クラスタは3次的であり、成長と共にサイズの分布が現れる。0.2ML以上では被覆率の増加に伴いクラスタの密度とサイズが増加し、さらに、合体を伴った成長が顕著になる。1~2MLでは、表面は粒径10~30Å程度のクラスタにおおわれる⁹⁾。クラスタの成長と共に、表面形状は無秩序になる。

図5は、700Kの基板の上に0.03MLのTiを蒸着して形成された吸着構造である。試料バイアス+1.5Vでは、図中Tで示す構造は、周囲のダイマ対よりも暗いコントラストを示し、くぼんでいることがわかる。視野中央に見えるダイマ欠陥(SDV)と比較すると、試料バイアスに対する像コントラストの変化が異なっていることが、図5(c)に示すプロファイルからもわかる。

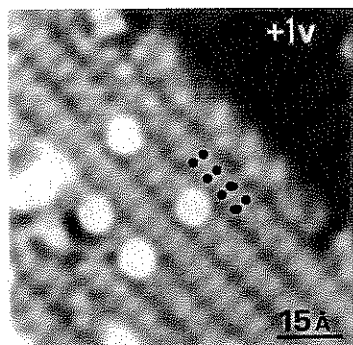


図3 室温のSi(001)-2×1上のTi単原子吸着構造のSTM像
試料バイアス+1V。吸着サイトの同定のために、隣接するダイマ列上のダイマに黒丸を付けた

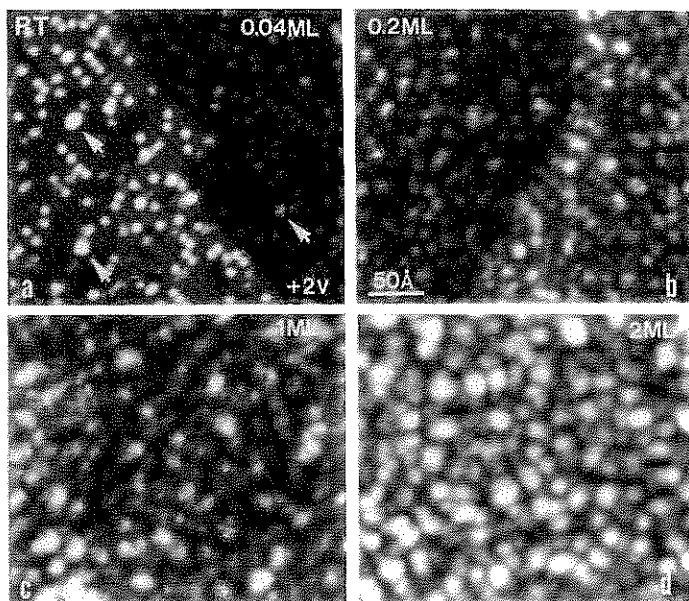


図4 室温でTiを(a)0.04MLから(d)2MLまで蒸着したSi(001)のSTM像
0.04MLでの矢印は、複数原子クラスタのうちの三つを示す

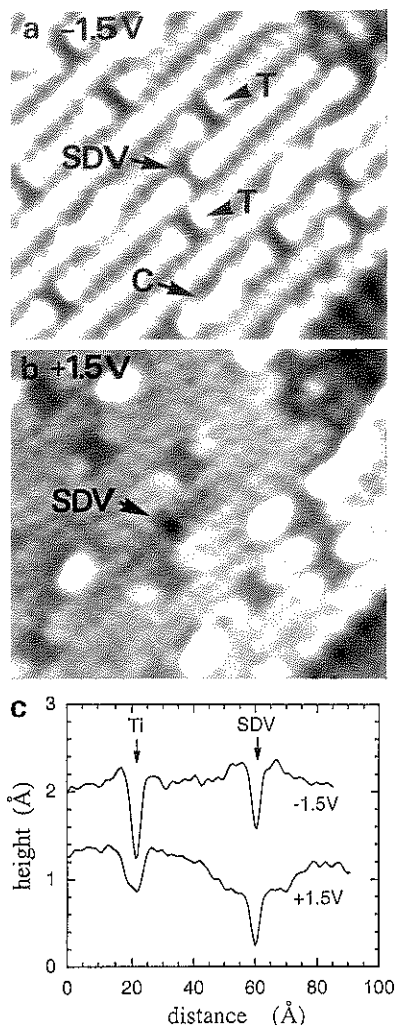


図5 700Kで0.02MLのTi蒸着後、室温にクエンチして観察されたTi単原子吸着構造(T) 試料バイアスは、(a) -1.5V, (b) +1.5V, (c) はダイヤモンド列に沿ったプロファイル。SDVは、単一ダイマ欠陥、CはC-typeダイマ欠陥¹⁴⁾

図6は、570Kの基板の上にTiを蒸着したときの成長形態を示す。矢印に示すように、0.1ML以上で3次元クラスタ(3D)の成長が認められるが、その表面は不規則であり、アモルファス構造であると考えられる。テラス上に明るく見える2次元的な島(DI)が成長する。この島の像は、下地のテラスと共通の試料バイアス依存性を示し、Si 2×1 ダイマ島と同定された。また、欠陥のようにみえる暗い斑点状の構造は、図5に示したものである。0.5MLでは3次元クラスタの成長が顕著になると共に、矢頭(H)で示すような、小さな1段低いテラスが形

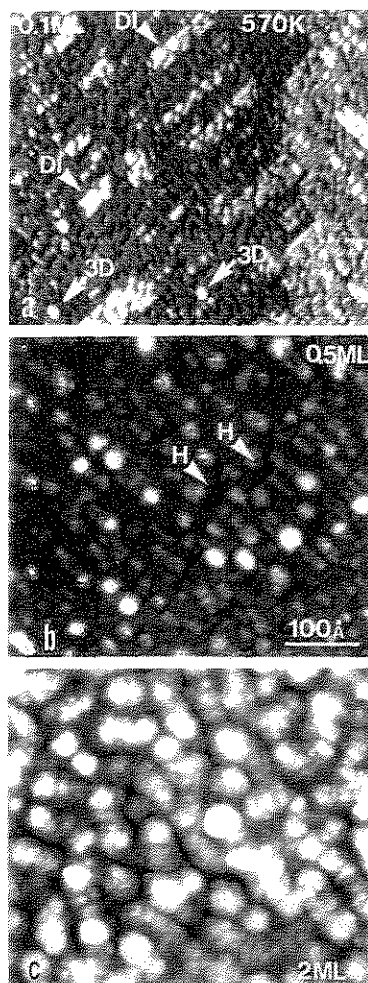


図6 570Kの基板上のTiの成長モルフォロジ Ti被覆率は、(a) 0.1ML, (b) 0.5ML, (c) 2ML, 3Dは3次元クラスタ。DIで示す2次元島はSi 2×1 ダイマ島。欠陥状の暗いコントラストはTiの単原子吸着構造。0.5MLの矢頭(H)はテラス上にできた1段低い2 $\times 1$ テラス

成される。2ML程度の被覆率では、クラスタが合体し、チャンネル状の形態を示すようになる。

図7に示すように、図3と5で観察される最小の吸着構造の密度は、約0.05ML以下の低被覆率においては、Ti蒸着量と一致して増加し、また、室温では0.1ML以上、570Kでは0.06ML以上で飽和あるいは減少する傾向を示す。これは、3次元クラスタが成長する被覆率の領域に対応する。

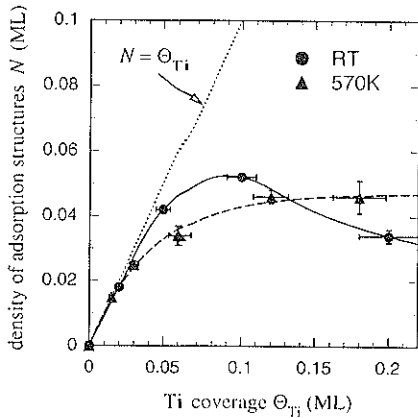


図7 室温と570Kの基板に形成した初期吸着構造(図3,4)の数 N のTi被覆率 Θ_{Ti} による変化

4. 考 察

AESで観察されたTi-Si混合層の成長には、Tiの吸着あるいは界面形成において、Siの基板の破壊と相互拡散過程が必要である。ここでは、STM観察の結果から、Ti-Si反応の基礎過程を考察する。

図8に、蒸着初期における吸着反応のモデルを示す。室温においても570Kでも、観察される最小の吸着構造の数は、Ti蒸着量と一致することから、これらは単原子吸着構造であると考えられる。

STM像から、室温での吸着構造は、pedestal site上にTi原子が吸着した構造と考えられる。570Kで観測される単原子吸着構造が、ダイマがくぼんだ像コントラストを示すこと、それと同時にSiのダイマ島がテラス上に成長することから、この構造の形成過程において、ダイマ原子が脱離し、形成されたダイマ欠陥にTi原子が吸着すると推定される¹⁰⁾。二つの吸着サイトは、いずれもSiのダンダリングボンドとTiとの強い相互作用を示唆するものである。Ti-Si結合の形成が周囲のSi-Si結合を脆弱化し、加熱基板上では結合の破壊が熱励起されている可能性がある。

室温においてAESでTiSi相のピーク、ピークのエネルギーシフト、RHEEDで表面の無秩序化が観察される反応層形成初期の領域Iは、STMで観察された、クラスタの成長が顕著な被覆率に対応している。これらのことから、界面混合を誘起するSi-Si結合の破壊は、Tiクラスタの形成に誘起されていると考えられる(図8(a))。Al/GaAs系においては、低温でのクラスタ形成に誘起される基板の結合構造の破壊は、蒸着原子のもつ運動エネルギーや、クラスタ生成熱の解放によって励起されると

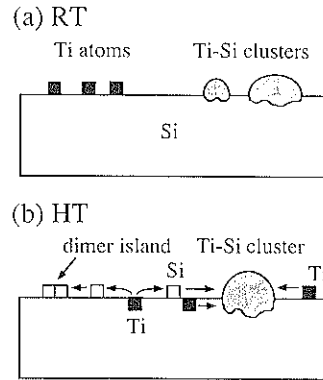


図8 (a)室温と(b)高温での、クラスタ形成を伴った界面反応過程のモデル
クラスタの基板表面以下への貫入部分が界面反応を表わす

説明されている^{11,12)}。Ti/Si系でも類似のメカニズムが働いている可能性が考えられる。

一方、加熱基板上のTi-Si混合相の3次元クラスタの成長は、Ti蒸着量が小さいときには、Tiの吸着に伴って脱離したダイマ原子とTi原子の、表面拡散を介した輸送が寄与すると考えられる。3次元クラスタとともに見られる1段低いテラスは、クラスタにTi吸着構造が捕獲されるときに、吸着構造からTi原子が分離して形成されるダイマ欠陥が合体し形成されるとして説明できるであろう。570KにおいてAESで観測される反応層成長の初期には、Ti単原子の吸着による基板の破壊が強く寄与していると考えられる。

より高い被覆率の領域、室温で1ML、570Kでは2ML以上において、ほぼ連続した成長層が形成されることがSTMによって観察される。このような領域では、蒸着されたTi原子の反応界面への輸送、または、界面で形成されたSi原子の表面への輸送が必要であると考えられる。室温で観察されるクラスタの粒界は、高速な拡散経路になると思われる。加熱時には、クラスタサイズの増大によりチャンネル部の凹みが顕著になり、この部分が、基板の破壊、Si原子の供給に寄与するTi-Si反応のサイトおよび拡散経路になっている可能性があると思われる。さらに反応と拡散の熱励起によって、室温よりも大きい被覆率、少なくともAESで観測された9ML程度までみられるTi-Si混合層の成長に寄与していると考えられる。

5. 結 論

従来、電子分光的な手法で観測されていたTi-Si界面反応のほとんどの部分は、0.1ML以上で始まるクラスタ

形成段階以降のものであったといえる。われわれは、0.1ML以下の初期吸着段階でTiの単原子吸着構造：室温ではダイマ列上の吸着、加熱基板上ではダイマ原子の脱離を伴ったダイマ欠陥サイト上の吸着を見出した。これらは、いずれもTiとSiとの強い結合性を反映するものと考えられる。Ti/Si(001)界面反応を、電子構造の変化だけでなく、基板結合構造の破壊を伴うものと定義した場合には、室温ではクラスタ形成によってそれが始まり、加熱基板上では、単原子吸着の段階で始まると結論される。このメカニズムは、高被覆率、あるいは、固相界面反応におけるTi-Si反応の基本的な役割、つまり、基板構造の破壊によるSi拡散原子の供給を示唆していると考えられる。この際必要になる、表面から埋もれた界面へのTi蒸着原子の輸送、あるいは界面で形成されるであろうSi拡散原子の表面への輸送過程とモルフォロジーとの相関の可能性も見出された。

文 献

- 1) A. Hiraki, K. Shuto, S. Kim, W. Kammura and M. Iwaki : Appl. Phys. Lett. **31**, 611 (1977).
- 2) M. Iwami, S. Hashimoto and A. Hiraki : Solid State Commun. **49**, 459 (1984).
- 3) M.D. Giudice, J.J. Joyce, M.W. Ruckmann and J.H. Weaver : Phys. Rev. B **35**, 6213 (1987).
- 4) X. Wallart, J.P. Nys, H.S. Zeng, G. Dalmay, I. Lefebvre and M. Lannoo : Phys. Rev. B **41**, 3087 (1990).
- 5) M. Azizan, T.A. Nguyen Tan, R. Cinti, R. Baptist and G. Chauvet : Surf. Sci. **17**, 178 (1986).
- 6) J.G. Clabes, G.W. Rubloff and T.Y. Tan : Phys. Rev. B **29**, 1540 (1984).
- 7) T.A. Nguyen Tan, M. Azizan and J.Y. Veuillen : Surf. Sci. **251/252**, 428 (1991).
- 8) 石山謙吾, 多賀康訓, 佐藤智重, 末吉 孝, 岩槻正志 : 物理学会第48回年会予稿集第2分冊 (1993) p. 429.
- 9) 石山謙吾, 多賀康訓, 一宮彪彦 : 物理学会第49回年会予稿集第2分冊 (1994) p.442.
- 10) 石山謙吾, 多賀康訓, 一宮彪彦 : 物理学会第49回秋の分科会予稿集第2分冊 (1994) p.440.
- 11) A. Zunger : Phys. Rev. B **24**, 4372 (1981).
- 12) Y.N. Yang, B.M. Trafas, Y.S. Luo, R.L. Siefert and J.H. Weaver : Phys. Rev. B **44**, 5720 (1991).
- 13) Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb and M.G. Lagally : Phys. Rev. Lett. **66**, 1998 (1991).
- 14) R.J. Hamers and U.K. Köhler : J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2854 (1989).