

Si(001)基板上に成長したAl結晶の構造評価

上田 修・清水 紀嘉・北田 秀樹

(株)富士通研究所 ☎243-01 厚木市森の里若宮 10-1

(1995年11月20日受理)

Structural Evaluation of Al Crystals Grown on Si(001) Substrates

Osamu UEDA, Noriyoshi SMIZU and Hideki KITADA

Fujitsu Laboratories Ltd.

10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-01

(Received November 20, 1995)

さまざまな基板条件の下で(001)Si基板上へのAlの成長過程を、超高真空走査トンネル顕微鏡および透過電子顕微鏡により評価した。基板温度が室温の場合、 2×2 構造の層状成長に引き続き、3次元核のほかにパッチ構造が形成される。また、成長様式は単純なS-K成長とは異なる。基板温度 500°C でのAlの成長では、クラスタが形成され、そのクラスタが種々の特異な規則構造を形成する。また、Alはこれらのクラスタからなる層状成長の後3次元核成長に移行する。クラスタは高さ 0.4nm 程度で何らかのAl-Si合金と考えられ、特異な結晶構造を有している。また、これらのクラスタは、その後の室温でのAl成長においては、主構造がかなり損なわれ、結晶膜は全体としてAl(110)のダブルドメイン構造となる。一方、水素終端化Si表面では、AlはS-Kの成長様式を示さず、成長初期からクラスタが相対的位置関係をもって形成される。また、Alは下地基板のステップの影響を受けて特徴的パターン成長をする。

1. はじめに

近年のLSIの微細化、高集積化に伴い、より精密な金属/半導体界面構造の制御が必要である。たとえば、Alは金属材料として一般的であるが、コンタクト抵抗の低減化や熱処理時のスパイクの抑制が要求されている。これらは、成長初期から単結晶成長させて良好な界面を形成することにより特性の向上が期待できる。また、結晶の粒径や配向を制御することにより、エレクトロマイグレーションを抑制し、信頼性を向上できる可能性がある。

最近、Al結晶の高温成長によるトレンチ構造への埋め込み技術が報告されている。また、水素終端した半導体表面に金属および半導体材料を成長し、サーファクタント効果を利用することにより、3次元成長を抑制し、良好な表面モホロジが得られている^{1,2)}。これらの高温成長でのAlの基板表面での挙動や微視的反応過程、また、水素終端した表面の成長様式や表面モホロジを明ら

かにすることは、良好な金属/半導体界面を実現させるために重要であると考えられる。

本報告では、Si(001)基板上に成長したAlおよびAl結晶をそれぞれ走査トンネル顕微鏡(STM)³⁻⁵⁾および透過電子顕微鏡(TEM)^{6,7)}を用いて構造評価した結果について述べる。ここでは、まず、Alの室温成長および高温成長(500°C)のSTM観察を行い、成長初期過程を調べた。また、水素終端した表面上にも、Al成長を行い、成長過程を観察した。さらに、それぞれの成長後のAl結晶状態および界面の微細構造についてはTEMで評価した。

2. 実験

実験には、真空度 $3\times 10^{-11}\text{mbar}$ 以下に保たれた超高真空STM装置を用いた⁸⁾。基板は、Si(001)0.7°off基板を用い、 $5\times 10^{-10}\text{mbar}$ 以下の真空度で通電加熱により、 1200°C でクリーニングした。Alの蒸着はWフィラメントにより $1\times 10^{-10}\text{mbar}$ の真空度で行った。また、原子状水素は、 H_2 ガス圧 $1\times 10^{-6}\text{mbar}$ で、Wフィラメ

ントを 1500℃で加熱し、熱解離することにより生成した。STM 観察は、試料作製後、試料搬送路を介して室温で行った。

Al の初期過程を STM 観察した後、再び Al 蒸着を続けて Al 薄膜結晶の成長を行った。この Al 薄膜結晶の状態および界面構造を評価するため、Al/Si 構造を TEM により評価した。観察は、断面 TEM および平面 TEM により行った。TEM 試料は、イオンエッチングにより作製した。観察には、TOPCON 社製超高分解能分析電子顕微鏡 EM002B を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 Si(001) 清浄表面上への Al 結晶の室温成長

3.1.1 STM 評価

まず、Si(001) 清浄表面上の Al の STM 観察を行った。図 1 (a)~(c) に、Al の蒸着量を増加したときの成長過程の STM 像を示す。成長初期では、Al は下地の Si ダイマー列に直交して、ステップや表面空孔からダイマー列を形成していくことが知られている⁹⁾。この Al ダイマーは、水平ダイマーが安定であると理論計算により予測されている¹⁰⁾。図 1 (a) は、Al を 0.1ML 蒸着したときの STM 像で、Al がダイマー列を形成しているのがよくわかる。この後、蒸着量を増やすと、Al は 0.5ML で 2×2 構造を形成し、2 次元の層状成長を完了する。さらに蒸着量を増やすと Al は下地 Si との歪みにより、3 次元核を形成し、Stransky-Krastanov(S-K) 型の成長様式に従うことが知られている。しかし、われわれの観察では、2×2 構造上に 3 次元核が形成されるのと同時に、Al のパッチ構造が形成されることがわかった。図 1 (b) に Al を 1.5ML 蒸着したときのパッチ構造の STM 像であ

る。このパッチ構造は 3 次元核よりも高密度に存在しており、その後、Al を蒸着してもほとんど成長しない。これは、パッチ構造は Al と Si との格子定数を反映して、大きく歪んでいるためであると考えられる⁹⁾。

図 1 (c) に、Al を 10ML 蒸着したときの STM 像を示す。図 1 (b) のパッチ構造に比べて低密度の 3 次元核が表面をほぼ埋め尽くしていることがわかる。このとき 3 次元核の間の領域には依然として高密度のパッチ構造が観察された。これらの観察結果から、パッチ構造の形成以後 Al を取り込んで成長するのは、十分に格子緩和した 3 次元核のみであることがわかった。これらの 3 次元核は、成長過程で合体再配列を行うことにより、より大きなドメインを形成するものと考えられる。また、図 1 (c) に示すように、Si(001) 清浄表面上の Al は、いったん表面が Al で覆われると、見かけ上拡散距離が増大することを反映して、表面モホロジが必ずしも良好ではない。

3.1.2 TEM 評価

成長の進んだ Al 膜の配向、界面構造を評価するため断面 TEM 観察を行った。図 2 (a) に、室温成長した Al 膜 (厚さ 20nm) の断面から得た電子線回折像を示す。この断面は Si 基板の (110) 面に対応する。回折像中の大きな数字で示した回折スポットは、Si 基板の (110) 面に対応する基本反射スポットである。一方、このスポット群とは別に小さな数字で示した 2 種類の回折スポット群が観察される。これらは、002, 111, 220...で示される群と、200, 220, 400...で示される群に分けられる。おのおのの格子面間隔を測定した結果、これらの回折スポット群はそれぞれ Al の (110) および (001) 面に対応するものであることが明らかになった。これらの結果、および平面 TEM の結果から考えられる Si(001) 面上の Al の

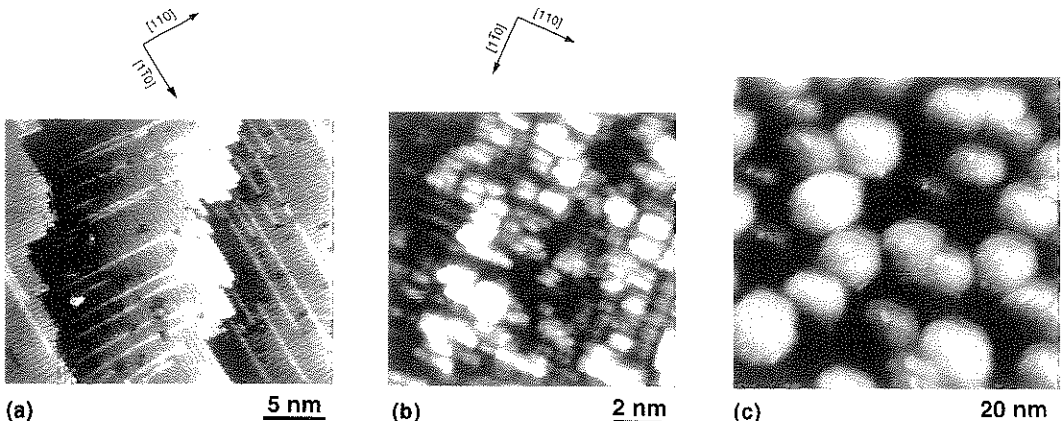


図 1 (a) Si(001) 清浄表面上に基板温度室温で Al を 0.1ML 蒸着したときの STM 像
(b) Si(001) 清浄表面上に基板温度室温で Al を 1.5ML 蒸着したときの STM 像
(c) Si(001) 清浄表面上に基板温度室温で Al を 10ML 蒸着したときの STM 像

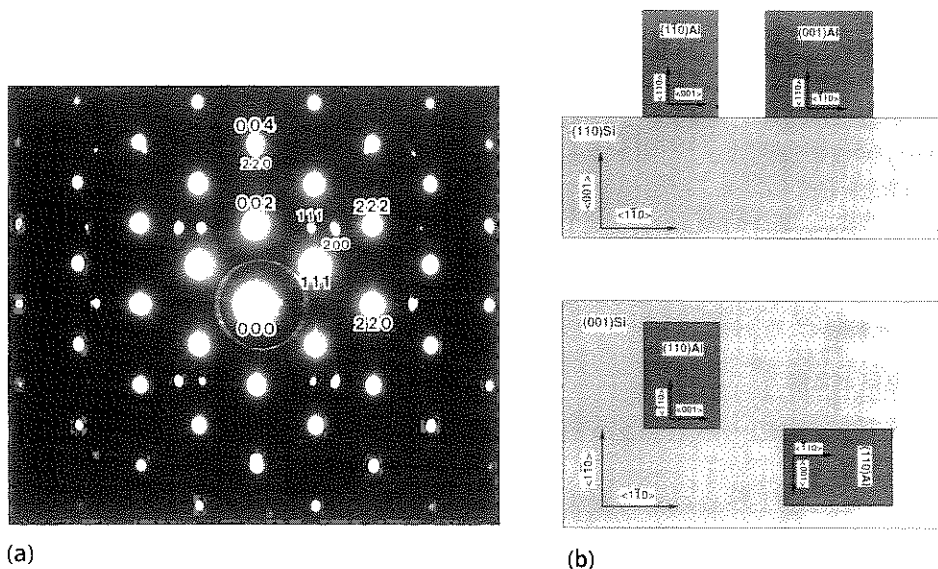


図2 (a) 室温成長したAl薄膜の断面から得た電子線回折像
(b) (001)Si上のAl薄膜の配向関係の模式図

配向関係を図2(b)に模式的に示す。これから(001)Si基板上には、Al(110)膜が配向しSiの $\langle 110 \rangle$ 方向とAlの $\langle 110 \rangle$ 方向または、 $\langle 001 \rangle$ 方向が一致する。すなわち、Al膜は、すでに報告されているように^{11,12)} $\langle 110 \rangle$ 方向が互いに直交する二つのドメインからなる(ダブルドメインと呼ぶ)構造を形成していることが確認された。図3は、図2(a)中のAlの各ドメインに対応する回折スポットから得られた断面暗視野像である。図3(a), 3(b)は、それぞれ、Alの220および111スポットから得られた像で、明るいコントラスト領域がAlの島である。これら二つの像は同一視野に対応し、両者が相補的な像になっていることがわかる。この像から、Alを20nm蒸着した場合には、Al膜は島状成長しておりダブルドメ

インからなることがわかる。

3.2 Si(001) 清浄表面上へのAl結晶の高温成長(500°C)⁵⁾

3.2.1 STMによる評価

基板温度500°CでのAlの成長における表面構造の蒸着量による変化を図4(a)~(c)に示す。基板温度500°Cでは、Si(001)基板上のAlはダイマー列を形成せず、表面にクラスタが形成され、室温蒸着と異なることが報告されている。図4(a)は、Alを約0.13ML蒸着したときのSTM像で、表面には、AlあるいはAl-Siのクラスタが多数観察される。また、SiとAlが置換反応を起こしたと思われる形跡がしばしば見られ、ステップの形状も清浄表面に比べて大きく変化している。蒸着量を0.24MLとすると、図4(b)に示すように、表面の凹凸が激しくなり、Si基板のステップが消滅する。ところが、0.5MLまで蒸着量を増やすと、表面は平坦化され、新たにステップが出現し、 $[110]$ 方向に沿ったトレンチが形成され始めるのが観察される(図4(c)参照)。

図5は、さらに蒸着量を1MLまで増やしたときのSTM像である。大きさ1.5nm、トレンチ下部からの見かけ上の高さが0.4nmのクラスタが、下地Si基板上の $[110]$ または $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に沿って規則的な1次元鎖を形成しているのがわかる。また、このクラスタはステップを形成しており、そのステップの高さは、Siの1原子層ステップと同じ0.14nmであった。さらに、所々にこのクラスタからなる2次元核も観察された。このトレンチの間隔は、Si $[110]$ を基準として、6倍(矢印A)、8倍(矢印B)、お

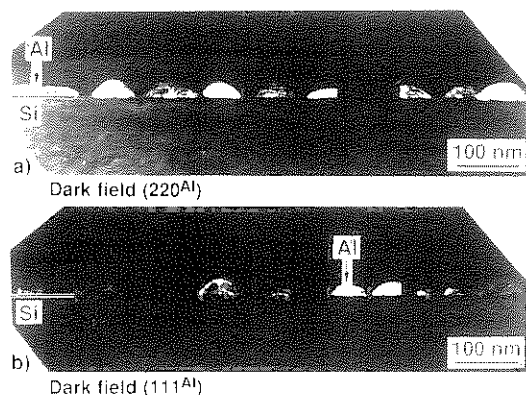


図3 室温成長したAl薄膜の断面暗視野TEM像

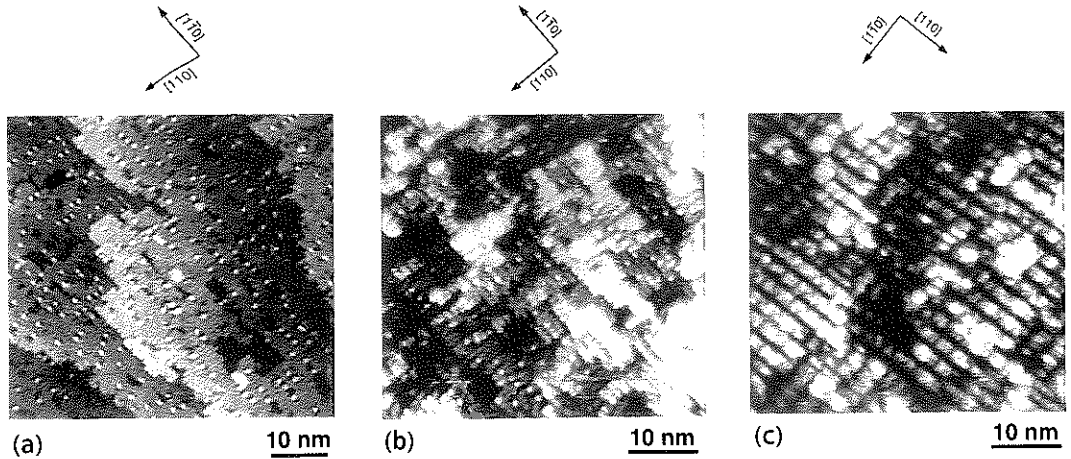


図 4 (a) Si(001) 清浄表面上に基板温度 500°C で Al を 0.13 ML 蒸着したときの STM 像
 (b) Si(001) 清浄表面上に基板温度 500°C で Al を 0.24 ML 蒸着したときの STM 像
 (c) Si(001) 清浄表面上に基板温度 500°C で Al を 0.5 ML 蒸着したときの STM 像

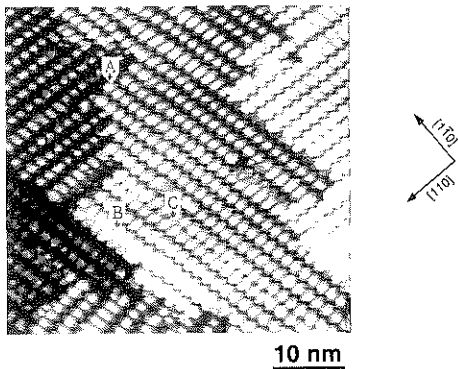


図 5 Si(001) 清浄表面上に基板温度 500°C で Al を 1 ML 蒸着したときの STM 像

よび 11 倍 (矢印 C) の 3 種類が存在しており, 11 倍では, クラスタは 2 個存在しているのが観察される。ところが, クラスタ列に沿った方向では 4 倍で一定である。また, 隣接するトレンチの位相が 90° ずれている構造も観察された。図 6 は, クラスタとトレンチの配列の模式図である。この表面での優勢な領域は, 図 6 (a) の $c(4 \times 12)$ 構造である。このほかに $c(4 \times 16)$ 構造 (図 6 (b) 参照) やクラスタが 2 個組み込まれている $c(4 \times 22)$ 構造 (図 6 (c) 参照), さらに, $c(4 \times 12)$ 構造を基本とし, 位相が 90° ずれている $c(4 \times 24)$ 構造 (図 6 (d)), $c(4 \times 32)$ など, さまざまな局所的対称性を有した構造であることがわかった。

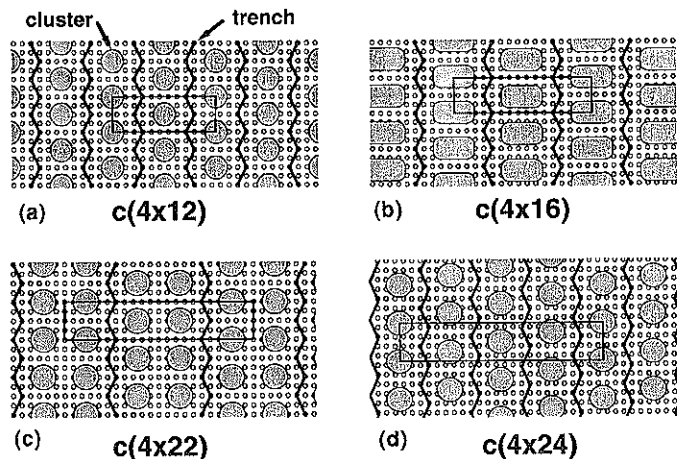


図 6 Al クラスタの配置模式図

(a) $c(4 \times 12)$ 構造; (b) $c(4 \times 16)$ 構造; (c) $c(4 \times 22)$ 構造; (d) $c(4 \times 24)$ 構造

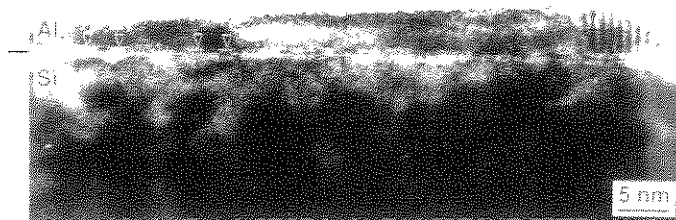


図7 Si(001) 基板の上に、500℃でAlを2ML蒸着後、室温で50nm成長した構造の断面高分解能TEM像

3.2.2 TEMによる評価⁶⁾

前節で述べたAlクラスタ領域の微細構造を評価するために、断面高分解能TEM観察を行った。図7はSi(001)基板の上に、500℃でAlを2ML蒸着後、室温で50nm成長した構造から得られた断面高分解能TEM像である(Si基板の(110)断面方向から観察)。この視野のAl膜中には2組の111格子縞が観察されることから、Alの断面は、(110)断面であることがわかる。また、Al/Si界面領域には、不明瞭ではあるが、AlでもSiでもない異常なコントラストを有する領域(矢印で示す)が断続的に観察される。その厚さは、0.4nm程度でSTMで観察されたクラスタの厚さに近い。したがって、この領域がクラスタ領域に対応すると考えられる。クラスタ領域が不明瞭になっている原因として、クラスタ上への室温Al蒸着により、クラスタがかなり破壊されたためと考えられる。

そこで、Si(001)基板の上に500℃でAlを2ML蒸着後、室温でAlの代わりに α -Siを50ML蒸着した構造を断面高分解能TEM観察した。その一例を図8に示す。この場合、図7の場合に比べてはるかに明瞭にクラスタ領域と見られる領域が観察される。この領域は、その格子像から、SiにもAlにも対応しない原子配列を有すると思われる(Al-Si合金層)が、今後詳細な解析が必要であ

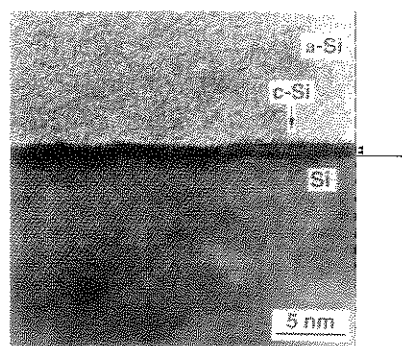


図8 Si(001) 基板の上に、500℃でAlを2ML蒸着後、室温で α -Siを50ML被着した構造の断面高分解能TEM像

る。また、この層の上に結晶Si層が一部成長していることがわかる(c-Siで示す)。また、500℃でAlを30nm成長した場合には、膜はランダム方位の島からなると同時に、Al/Si界面の凹凸が顕著になり、Si基板側に下に凸の反応層が形成されることが明らかになった。

3.3 水素終端化Si(001)表面上へのAl結晶の成長¹³⁾

3.3.1 Si(001)3×1:H表面のSTM観察

まず、水素終端化したSi(001)表面をSTM観察した。この表面に関しては、これまで多くの研究がなされており、Si(001)面上の水素は基板温度の違いにより3種類の吸着構造を形成することが報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。すなわち、127±10℃の狭い温度範囲では、モノハイドライド構造とダイハイドライド構造が共存する(3×1)構造を形成され¹⁶⁾、その温度以下ではダイハイドライド構造が形成される。またその温度以上から水素が脱離する500℃付近までは、モノハイドライド構造(2×1)が形成される。

Si(001)表面を水素で終端化した3×1構造のSTM像を図9に示す。この場合、正のサンプルバイアス条件で観察すると、モノハイドライドが明るく、ダイハイドライドは暗く観察される¹⁴⁾。このように、3×1構造は、STMで明瞭なコントラストが得られ、表面が水素で終端化しているのが容易に確認できるため、今回の実験ではAl成長前の表面として、3×1構造を採用した。表面

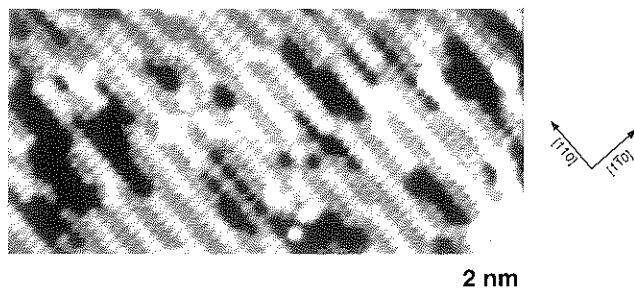


図9 Si(001)3×1:HのSTM像 $I_T=0.5\text{ nA}$, $V_T=+2.0\text{ V}$

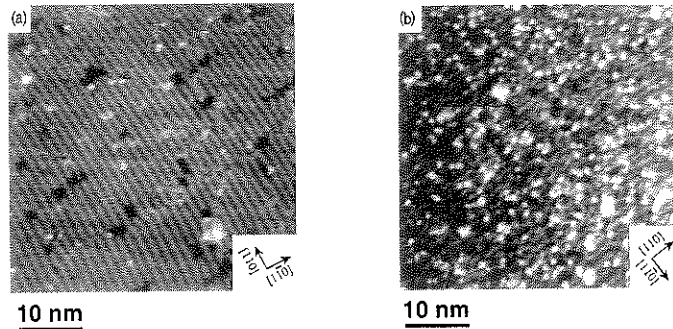


図 10 Si(001)3×1 : H の STM 像

には位相がずれている部分も所々観察され、隣接したダイハイドライドやモノハイドライドが観察される。また、ダイマールに沿った方向に表面欠陥が広がっているのが確認された。これは原子状水素の照射により、Siがエッチングされているものと考えられる^{17,18)}。

図 10 は水素ガス圧、 1×10^{-6} mbar, 60秒間暴露後の STM 像である。基板温度が高い場合 (図 10 (a)) と低い場合 (図 10 (b)) で、表面の様子が異なるのがわかる。基板温度が低い場合、表面に輝点が多数見られる。また、この形成温度で水素照射量を増やすと、表面のエッチング領域が増大し、表面の輝点も多くなる。この場合、輝点は欠陥近傍に多く観察された。Cheng らは昇温プログラム脱離 (TPD) を用いた実験で、水素原子による Si のエッチング過程では、最初に SiH_3 が形成されると報告している¹⁵⁾。また、理論計算では低温で原子状水素を照射した 1×1 表面は不安定で、Si のバックボンドを切断して SiH_3 が形成されることを報告している¹⁹⁾。これらのことから、この輝点は表面に吸着した、エッチング過程の生成物である SiH_3 と考えられる。また、 SiH_3 の脱離温度は 375°C であることから¹⁷⁾、 127°C 近辺の基板温度では、 SiH_3 は水素原子の供給がないかぎり、表面に安定して存在すると考えられる。図 9 のエッチングされた 3×1 表面に輝点が存在しないのは、水素の供給により表面の SiH_3 が SiH_4 (シラン) となり、表面から脱離したためと考えられる。

3.3.2 水素終端化表面への Al の成長の STM 観察および Al 膜の TEM 観察

図 11 は 3×1 表面に Al を室温で 5ML 蒸着したときの STM 像である。特徴的な成長パターンが形成され、それぞれの核が $[1\bar{1}0]$ 方向に伸び、微細構造を有しているのがわかる。たとえば、白い4角形または丸形がそれぞれ核の左下に観察される。また、この試料の場合切り出し方向から考えて、 $[110]$ 方向に 10nm 間隔のステップが存在すると考えられるが、このパターンの幅

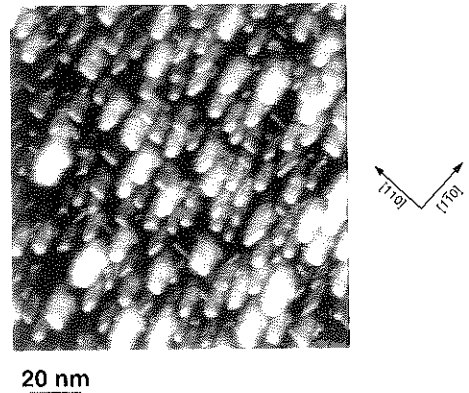


図 11 Si(001)3×1 : H 微傾斜基板上に Al を 5ML 蒸着したときの STM 像

は、ステップ間隔とはほぼ一致しており、核の形成が基板ステップと強く関係していることを示唆している。一方、成長の初期段階では、クラスタがステップや欠陥に関係なく形成されるのが観察された¹³⁾。

これらの結果は、清浄表面ではまず、ステップや欠陥に強く影響を受けて Al ダイマールが形成され、その後格子緩和を伴いながら、ステップや欠陥とは無関係に 3 次元核が形成、成長していくのと実に対照的である。

水素終端化表面上に成長した 80nm 厚の Al 膜を TEM 観察した結果、Al は (110) の 2 ドメインの結晶成長をしていることが明らかになった。ただし、おのおののドメイン中の結晶粒は面内ではわずかに回転している。水素終端化表面では、3 次元核は清浄表面より高密度であることから、Al の連続膜では清浄表面に比べて早期に平坦化膜の形成が可能であることを示唆している。また、水素終端化表面では、成長初期に Al はダイマールを形成せず、核形成から成長が始まっていることから、清浄表面の S-K 型の成長様式とは異なる成長様式を示している。

4. ま と め

(001)Si 基板上への Al の成長において、基板条件をさまざまに変えたものについて、UHV-STM による Al の成長過程の観察および Al 薄膜の TEM 観察を行い、以下のことを明らかにした。

- (1) 基板温度が室温の場合、 2×2 構造の層状成長に引き続き、3次元核のほかにパッチ構造が形成される。また、成長様式は単純な S-K 成長とは異なる。成長が進むと、膜は Al の (110) 面に配向し、ダブルドメイン構造を形成する。
- (2) 基板温度 500°C での Al の成長では、クラスタが形成され、そのクラスタが種々の特異な規則構造を形成する。また、Al はこれらのクラスタからなる層状成長の後、3次元核成長に移行する。
- (3) 基板温度 500°C で形成されたクラスタは、高さが 0.4nm 程度で何らかの Al-Si 合金と考えられ特異な結晶構造を有している。また、このクラスタは、その後の室温での Al 成長においても、主構造がかなり損なわれ、結晶膜は全体として Al(110) のダブルドメイン構造となる。
- (4) 水素終端化 Si 表面では、Al は S-K の成長様式を示さず、成長初期からクラスタが形成される。その後、蒸着量を増やすと、Al は下地基板のステップの影響を受けて特徴的パターン成長をする。

以上の結果から、Al は基板温度や表面状態の違いに敏感に反応して、さまざまな成長過程を示すことが明らかになった。今後、水素以外の材料でのサーファクタントの効果や、他の金属材料についても、それらの成長過程を明らかにしていく必要がある。

文 献

- 1) K. Sumitomo, T. Kobayashi, F. Shoji and K. Oura : Phys. Rev. Lett. **66**, 1193 (1991).
- 2) A. Sakai and T. Tatsumi : Appl. Phys. Lett. **64**, 52 (1994).
- 3) H. Itoh, I. Itoh, A. Schmid and T. Ichinokawa : Surf. Sci. **302**, 295 (1994).
- 4) N. Shimizu, H. Kitada and O. Ueda : J. Cryst. Growth **150**, 1159 (1995).
- 5) N. Shimizu, H. Kitada and O. Ueda : Phys. Rev. **B5**, 5550 (1995).
- 6) 上田 修, 清水紀嘉, 北田秀樹 : 第55回応用物理学会学術講演会, 21a-ZD-10, 予稿集 p. 723 (1994).
- 7) 上田 修 : までりあ **34** (7), 843 (1995).
- 8) N. Shimizu, T. Kimura, T. Nakamura and I. Umebu : J. Vac. Sci. Technol. **A8**, 333 (1990).
- 9) J. Nogami, A. Baski and C. F. Quate : Phys. Rev. **B**, 1415 (1991).
- 10) G. Brocks, P. J. Kelly and R. Car : Phys. Rev. Lett. **70**, 2786 (1993).
- 11) I. Yamada : Appl. Surf. Sci. **41/42**, 253 (1989).
- 12) H. Niwa and M. Kato : Appl. Phys. Lett. **59**, 543 (1991).
- 13) 北田秀樹, 清水紀嘉, 上田 修 : 第55回応用物理学会学術講演会, 19a-ZB-7, 予稿集 p. 599 (1994).
- 14) J. J. Boland : Phys. Rev. Lett. **65**, 3325 (1990).
- 15) C. C. Cheng and J. T. Yates, Jr. : Phys. Rev. **B43**, 4041 (1991).
- 16) J. E. Northrup : Phys. Rev. **B44**, 1419 (1991).
- 17) S. M. Gates, R. R. Kunz and C. M. Greenlief : Surf. Sci. **207**, 364 (1992).
- 18) J. J. Boland : Surf. Sci. **261**, 17 (1992).
- 19) A. Vittadini, A. Selloni, R. Car and M. Casarin : Phys. Rev. **B46**, 4348 (1992).