Cu/Si(111) 成長における水素終端効果[†]

安江 常夫・吉井 啓之・越川 孝範

大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所 ☎ 572 寝屋川市初町 18-8

(1996年2月21日受付, 1996年4月12日掲載決定)

Hydrogen Termination Effect on the Growth of Cu/Si(111)

Tsuneo YASUE, Hiroyuki YOSHII and Takanori KOSHIKAWA

Fundamental Electronics Research Institute, Osaka Electro-Communication University,
18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572

(Received February 21, 1996: Accepted April 12, 1996)

The hydrogen mediated growth process of Cu films on Si(111) surfaces is observed by medium energy ion scattering (MEIS), RHEED and AES. At room temperature, the role of hydrogen is not so prominent in the growth process. At high temperatures, however, formation of islands is observed. This indicates that the surface diffusion of Cu atoms is enhanced by the hydrogen termination.

1. は じ め に

Si表面上での金属薄膜成長過程において、異種原子の存在によりその成長様式や形成される薄膜の形態、結晶性が変化することが知られている。この場合、用いる異種原子により大きく分けて二種類の方法がある。一つは低融点金属を用いる場合であり、一般に「表面変性エピタキシー」¹⁾と呼ばれ盛んに研究がなされている。もう一つは水素による「水素媒介エピタキシー」であり、Ag/Si系については尾浦らにより精力的に研究がなされている²⁾。後者の水素媒介エピタキシーについては、例えば化学的気相成長法による結晶成長過程において成分ガスとしての水素の役割を考慮しなければならないことを示唆していることなどから、工業的にみても興味もたれる問題である。水素媒介エピタキシーにおいて重要な点は、化学的に活性なダングリングボンドを水素により終端することにある。その結果表面拡散の度合いが変化し、成長様式、薄膜形態、結晶性などのエピタキシー特性が改善されるというものである。しかし一方で反応性が低下するがために、エピタキシーが阻害されるという報告もあり、水素媒介エピタキシーについては適用す

る系により、その様相は様々である。

ここでAg/Si(111)についての結果を見てみると、室温基板上では清浄表面での繊維構造から方位の揃った良好なエピタキシャル膜へと変化することが示されている³⁾。また基板温度を上昇させると、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の形成が起これず、室温基板と同様の 1×1 構造のエピタキシャル膜が得られる³⁾。AgはSiとの反応性に乏しく、また成長中に相互拡散も起これない。それに対し同じIb族の貴金属であるAuやCuは容易にシリサイドを形成し、相互拡散も起これる。したがって水素によるダングリングボンドの終端という観点からみれば、AuやCuは非常に興味深い物質である。

本研究ではCu/Si(111)について水素媒介による薄膜成長過程の観察を行った。以下、表面界面の非破壊深さ方向分析が可能な中エネルギーイオン散乱法 (MEIS)⁴⁾、およびRHEED, AESを用いて観察を行った結果について述べる。

2. 実 験 方 法

実験に用いた試料はBドーパ、p型のSi(111) (比抵抗 $1-100 \Omega \text{ cm}$) である。清浄表面は、超高真空中で直接通電により約 1200°C まで加熱することにより得られた。加熱清浄化後の試料はRHEEDにより 7×7 構造であるこ

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日) にて発表

とを確認し、またAESにより不純物が存在しないことを確認した。水素終端状態を形成するために、約1800 °Cに赤熱したWフィラメントにより解離させた原子状水素を7×7表面上に露出させた。露出量は水素ガス圧から計算して1800 Lとした。露出後の表面構造はδ7×7構造であった。またCu薄膜は、蒸着により形成された。実験では薄膜形態の基板温度依存性およびCu被覆率依存性を観察した。また室温で蒸着後熱処理を施した場合の薄膜の変化についても観察した。ここで基板温度、熱処理温度については試料を加熱するための通電電流から見積もった。まず約750 °C以上の温度について光高温計を用いて試料温度の測定を行い、試料温度と通電電流の関係を求めた。この関係を低温域まで外挿して通電電流から試料温度を見積もった。

薄膜の観察は主に中エネルギーイオン散乱法 (MEIS) により行われた。入射イオンとしては175 keVに加速されたHe⁺を用いた。入射方向は、〈111〉方向 (表面垂直方向から70.5°, バルクに対して表面第1層原子のみが入射イオンビームから見える方向) であり、散乱イオンの観測は〈100〉ブロッッキング方向とした。散乱イオンの検出は静電型トロイダルエネルギー分析器 (エネルギー分解能 $\Delta E/E = 4 \times 10^{-3}$) を用いた。本実験で用いた散乱条件ではSiでの深さ方向分解能は約0.4 nmである。またCu蒸着にともなう表面構造の変化はRHEED (入射電

子のエネルギーは20 keV, [112] 方位入射), シリサイド形成の有無についてはAES (入射電子のエネルギーは2 keV) を用いて観察を行った。実験装置の到達真空度は約 5×10^{-9} Pa, 測定中の真空度は約 2×10^{-8} Paであった。

3. 実験結果および考察

水素終端されたSi(111) δ 7×7表面上で、基板温度を変化させたときのCu薄膜形成過程についての結果をFig. 1に示す。(a) は清浄表面上にCuを蒸着したときにMEISにより得られた散乱スペクトル, (b) は水素終端表面上に蒸着した場合の散乱スペクトルである。いずれの場合もCuの被覆率は13.1ML (1ML = 7.83×10^{14} atoms/cm²) である。まず清浄表面に対する基板温度が室温の場合の結果を見ると、高エネルギー側にブロードなCuピークが見られ、またSiスペクトルは単一のピークからなるのではなく、複数の成分からなることがわかる。この散乱スペクトルは次のように理解することができる。Cuピークのたち下がり部分がだれていることから、形成された薄膜は厚さ方向に分布を持っていることが予想される。このことはSTMによる観察でも確認されている⁹⁾。またSiスペクトルは3種類のスペクトルで構成されている。一番高エネルギー側のピークは表面ピークであり、そのエネルギーは清浄表面のものと同じである。

Fig. 1 The backscattered energy spectra of MEIS at the various substrate temperatures for Cu/Si(111) (a) and Cu/H/Si(111) (b). The coverage of Cu is 13.1 ML for both cases.

これは形成された薄膜の最表面（あるいは深さ分解能の範囲内の表面直下）にSi層が存在していることを示している。低エネルギー側のスペクトルは基板のSiによるものである。これらの中間にもう一つの成分が存在する。したがって薄膜中にSiが拡散、混入していると考えられる。この散乱スペクトルの解析結果から薄膜中のSiの濃度分布は均一ではなく、界面から薄膜表面に向かって指数関数的になっていることがわかっている⁶⁾。さらにSiのオージェスペクトルの形状からシリサイドを形成していることも知られている⁷⁾。構造的には基板に対して30度回転した1×1構造をとっており、格子定数は純粋なCuあるいは α 相シリサイドのものに近い値であることがLEED, RHEEDによる観察から示されている^{8~11)}。一方水素終端表面に対する散乱スペクトルを見ると、多少の差異はあるものの、清浄表面に対するスペクトルに類似のものであることがわかる。Siのオージェスペクトルを測定した結果、この場合もシリサイドを形成していることを確認した。このことから水素終端表面上でも清浄表面上とはほぼ同様の成長過程を示していると考えられる。しかし散乱スペクトルを詳細にみると、完全には一致していない。またRHEED図形にも多少の相違が観察された。したがって水素終端の効果はさほど大きくはないが、細かな点では多少の違いがあるものと考えられる。一方基板温度が高い場合は散乱スペクトルからも明らかな違いがあることがわかる。高温（130~600 °C）の清浄表面上にCuを約1.3 ML蒸着すると、“5×5”不整合構造となることが知られている。電子回折、走査トンネル顕微鏡などによる観察からその周期は約5.5倍であることが示されており^{8, 12~14)}、構造的にはわずかな緩和を伴ったダブルレイヤー構造の基板と約1.3 MLのCuと約1 MLのSiからなる2次元不整合層から構成されている^{13, 14)}。さらに被覆率が増したときには基板中へのCuの拡散、島の形成が起こる。Fig. 1 (a)の基板温度280 °C、および350 °Cの散乱スペクトルにおいて、Cu表面ピークは2次元不整合層中のCu、Si表面ピークは不整合層中および基板最上層のSiによるものである。またバックグラウンド成分は基板中に拡散したCuや島中のCuによるものであると考えられる。水素終端表面に対する散乱スペクトルを見ると、基板温度が280 °C、350 °Cでは明確なCu表面ピークは見られず、ブロードなピークとなっている。したがって2次元的な構造は形成されておらず、3次元的な島が形成されていると考えることができる。すなわち水素終端によりCuの表面拡散が促進され、表面上で核形成が起こるとそこに蒸着されたCuが取り込まれ、島が形成されることが考えられる。また基板温度が上昇するとCuピークがよりブロードになっていること

から、より背の高い島が形成されることがわかる。さらに基板温度を上昇させると390 °Cの散乱スペクトルのように、ブロードなCuピーク以外に表面ピークが現れる。これは表面上の水素の脱離が始まることにより清浄表面の場合と同様に“5×5”構造の形成が始まることを示している。したがって図に示した基板温度390 °Cでは、表面上に背の高い島と“5×5”構造が共存していることが考えられる。ここでFig. 1 (b)の散乱スペクトルから水素終端表面上に形成された島の高さを見積もってみる。散乱スペクトル中のCuピークの半値幅を測定し、イオンが島の側面から入射するあるいは出射することは無いと仮定すると、半値幅はほぼ島の高さに対応する。ここではZieglerの半経験的な阻止能¹⁵⁾を用いて高さを見積もった。その結果基板温度280 °Cの場合は島の高さは約4.5 nmであり、被覆率から換算すると表面の約27%が島で覆われていることになる。基板温度を上昇させると基板温度が350 °C、390 °Cの場合、島の高さはそれぞれ約6.4 nm、約8.9 nmとなる。これを先と同様に表面上での島の割合に換算するとそれぞれ約20%、約15%となる。また島の結晶性についてはこの実験結果からだけでは判断することはできないが、もし基板と同じ方位で成長しているとすればチャネリング条件でイオンを入射させているため島内でのシャドーイング効果によりCuピークに表面ピークが現れる可能性がある。図に示した実験結果には明確な表面ピークが見られないことから、少なくとも基板と同じ方位をもった結晶性の良い島ではないことが予想される。室温基板の場合にみられた様な島中へのSiの混入およびそれにともなうシリサイドの形成については、オージェスペクトルの観察も行ったが、形成される島の面積が小さく露出している基板からのオージェ信号が大きいため判断することはできなかった。

次に基板温度が350 °Cで被覆率を変化させたときの様子を示す。Fig. 2は水素終端表面において被覆率を1.3 ML、5 ML、12 MLと増加させたときの散乱スペクトルの変化である。清浄表面上ではFig. 1 (a)に示した散乱スペクトルと同様のものが観察されるが約1.3 MLで“5×5”構造が完成することから1.3 MLでの散乱スペクトルにはほとんどバックグラウンドは観察されず、5 ML、12 MLと被覆率が増加するにつれバックグラウンドが増加するのみであった。一方Fig. 2に示した水素終端表面では被覆率が増加すると、Cuピークがよりブロードになっていく。これは被覆率が増加することにより島の高さが高くなっていることを示している。先程と同様にCuピークの半値幅から島の高さを見積もると、1.3 ML、5 MLおよび12 MLの時それぞれ2.9 nm、4.4 nmおよび7.3 nm程度となる。被覆率との比較からそれぞれの

Fig. 2 The backscattered energy spectra as a function of the Cu coverage for Cu/H/Si(111). The substrate temperature is 350 °C.

被覆率の時、表面で島におおわれた部分の割合はそれぞれ約5%, 10%, 15%となる。したがって基板温度を一定にして被覆率を変化させた場合には、島の高さ方向への成長だけでなく横方向への成長、あるいは島の数密度の増加が起こっていることがわかる。本実験では基板温度を一定としているので、飛来したCu原子の表面上での拡散距離は一定である。したがって島の数密度が増加しているよりもむしろ島の横方向への成長が起こっている可能性が高いと考えられる。これについては今後走査電子顕微鏡などによる観察が必要である。このように島の成長は散乱スペクトルから観察されるが、島と島との構造を見ることができない。そこでいくつかの被覆率でRHEED図形の観察を行った。清浄な水素終端表面は 87×7 構造を示す。基板温度350 °CでCuを蒸着した場合、RHEED図形から 87×7 構造が保存されたままであることが観察された。したがって島と島の間ではCuが蒸着されても水素終端表面が保存されており、飛来したCu原子は水素終端表面上を拡散していると考えられる。

以上のように水素終端表面上では基板温度が高いときには清浄表面上とは異なるCu薄膜形成が起こることがわかる。そこで室温でCuを蒸着後熱処理を施した場合、水素終端表面上と清浄表面上でどのような差異があるかを観察した。水素終端表面に対する結果をFig. 3に示す。室温で蒸着した時の被覆率は13.1 MLであり、熱処理は15分間行った。清浄表面の場合は“ 5×5 ”不整合構造が熱処理によっても形成されることから、Fig. 3に対応したいずれの熱処理温度でもFig. 1 (a)と同様の散乱スペクトルが観察された。Fig. 3においても清浄表面の場

Fig. 3 The change of the backscattered energy spectra by thermal treatment prepared at room temperature on the hydrogen terminated Si(111) surface. The coverage is 13.1 ML and the annealing time is 15 min.

合同様のスペクトルの変化が見られる。さらにこの過程をRHEEDで観察した結果、“ 5×5 ”構造の形成が確認された。これは室温での薄膜形成過程がさほど水素の影響を受けていないことによるものであると考えられる。280 °C, 350 °Cの熱処理では表面上の水素の熱脱離はほとんど起こっていないと考えられる^{16, 17)}。室温で水素終端表面上にCuを蒸着した時、水素原子が界面に存在するとすると、熱処理を施した場合に清浄表面と同じ振る舞いをすることは説明が困難である。したがって室温の水素終端表面にCuを蒸着したときには、水素との置換が起こっていると考えられる。

Fig. 4に今回得られた結果を模式的に示す。(a)は清浄表面上でのCu薄膜成長過程、(b)は水素終端表面上でのCu薄膜成長過程である。(a)の清浄表面上では既に知られているように、室温では厚さの不均一な連続膜を形成し、基板温度が高くなると“ 5×5 ”不整合構造を形成する。“ 5×5 ”構造が形成された後更にCuを蒸着すると基板内へのCuの拡散と共に、島が形成される。この島形成については走査電子顕微鏡観察により確認した。一方水素終端表面上では、室温においては清浄表面とはほぼ同様の成長過程を示すのに対し、表面上の水素が脱離しない程度の基板温度では島が形成される。また島と島の間では水素終端表面が保存されたままである。表面上の水素が脱離するに十分な基板温度では当然のことながら清浄表面と同様の薄膜形成過程となる。

Fig. 4 The summary of the growth processes of Cu film on the clean Si(111) (a) and the hydrogen terminated Si(111) (b). The annealing processes are also indicated by arrows.

4. ま と め

本研究では主に中エネルギーイオン散乱法を用いて水素終端によるCu/Si(111)成長過程の観察を行った。その結果室温の場合と基板温度が高い場合では明らかな違いが観察された。室温基板においては清浄表面とほぼ同様の成長過程を示す。しかし基板温度が高い場合には島の形成が起こり、島間では水素終端表面が保存される。このことより表面上の水素の存在により、Cuの表面拡散が促進されていることが考えられる。室温の場合にはCuとSiの高い反応性により拡散が支配的にはならず、核形成が起こるものと考えられる。

文 献

- 1) M. Copel, M.C. Renter, E. Kaxiras and R.M. Tromp: Phys. Rev. Lett. **63**, 632 (1989).
- 2) 例えば尾浦憲治郎, 住友弘二, 内藤正路: 固体物理**28**, 943 (1993).
- 3) M. Naitoh, F. Shoji and K. Oura: Surf. Sci. **242**, 152 (1991).
- 4) 越川孝範, 安江常夫: 応用物理**64**, 427 (1995).
- 5) Y. Yasue, T. Koshikawa, H. Tanaka and I. Sumita: Surf. Sci. **287/288**, 1025 (1993).
- 6) T. Yasue, C. Park, T. Koshikawa and Y. Kido: Appl. Surf. Sci. **70/71**, 428 (1993).
- 7) G. Rossi and I. Lindau: Phys. Rev. **B28**, 3597 (1983).
- 8) E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan and J.M. Layet: Surf. Sci. **154**, 267 (1985).
- 9) H. Kemmann, F. Müller and H. Neddermeyer: Surf. Sci. **192**, 11 (1987).
- 10) F.J. Walker, J.R. Conner and R.A. McKee: Mat. Res. Soc. Proc. **187**, 249 (1990).
- 11) T.I.M. Bootsma and T. Hibma: Surf. Sci. **331-333**, 636 (1995).
- 12) K. Mortensen: Phys. Rev. Lett. **66**, 461 (1991).
- 13) T. Koshikawa, T. Yasue, H. Tanaka, I. Sumita and Y. Kido: Surf. Sci. **331-333**, 506 (1995).
- 14) T. Koshikawa, T. Yasue, H. Tanaka, I. Sumita and Y. Kido: Nucl. Instr. Methods **B99**, 495 (1995).
- 15) J.F. Ziegler: "Helium Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter" (Pergamon, New York, 1977).
- 16) K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa and T. Hanawa: Nucl. Instr. Methods **B45**, 199 (1990).
- 17) 上田一之, 野村宏治: 表面科学**17**, 120 (1996).