走査トンネル顕微鏡による高温 Si(111) 上の Cu の成長過程*

安江 常夫**・高島 弘樹**・越川 孝範**・田中 英行***・住田 勲勇***

(受理1994年11月30日, 掲載決定1995年2月4日)

Growth Process of Cu/Si(111) at High Temperature with STM

Tsuneo YASUE**, Hiroki TAKASHIMA**

Takanori KOSHIKAWA**, Hideyuki TANAKA*** and Isao SUMITA***

**(Department of Applied Electronics and Fundamental Electronics Research Institute, Osaka Electro-Communication University, 18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572, Japan)

*** (Matsushita Research Institute Tokyo, Inc., 3-10-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214, Japan)

(Received November 30, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. はじめに

半導体上の金属薄膜形成過程は、単に物理的な観点のみならず新しい半導体素子の開発といった工業的な要請からも重要な問題である。近年の半導体素子の小型化と共に表面界面を原子レベルで観察、制御する必要さえ生じている。微視的な観点から半導体上での金属薄膜の成長を論じるために、走査トンネル顕微鏡 (STM) が非常に強力な方法であることはいうまでもない。半導体上での金属薄膜の形成に関しては、数多くの表面分析法を用いて観察がなされている。特にこの系では基板温度により様々な超格子構造が形成されるため、表面構造解析の手段として STM が用いられることも多い。

高温 (130~600°C) の Si(111) 7×7 表面上に Cu を蒸着したとき、“5×5”構造が形成されることが知られている。ここで“5×5”構造は不整合構造であり、電子回折¹⁾や STM²⁾などにより基板に対して約5.5倍の周期性を有していることが知られている。しかしこの構造に関してはいくつかの構造モデルが提案されているものの、まだ決定には至っていない。本研究では“5×5”構造の高分解能 STM 観察を行い、さらに不整合層内の

Si 原子密度の知見を得たので報告する。

2. 実 験

観察に用いた試料は P ドープの n 型 Si(111) である。アルコールで洗浄後、超高真空槽に入れ、約800°Cで数時間の脱ガスを行った。試料表面の洗浄化は1200°Cのフラッシングにより行った。Cu は純度 6N のものを用いた。Cu の蒸着は室温で行い、高分解能観察用としては400°Cでの熱処理、Si 原子密度を求めるための試料としては300°C以下の低温での熱処理を行った。STM 観察はトンネル電流50 pA の定電流モードで行った。用いた探針は W<110>である。また STM 観察は室温で行った。実験中の超高真空槽の真空度は 7×10^{-9} Pa 以下であった。

3. 結果および考察

3.1 高分解能 STM 観察

Fig. 1 に Si(111)-Cu “5×5”構造の高分解能 STM 像を示す。(a)は試料バイアス+0.5 V, (b)は+2.5 V, (c)は+0.3 Vである。Fig. 1(a)では特に明確な周期性は観察されず、ランダムな輝点と暗点が見られる。こういった STM 像は一般的によく観察されている。しかしこの像からは約5.5倍の周期性を説明することができない。試料バイアスを比較的高く (+2 V 以上) すると、Fig. 1(b)に示すような周期的な構造が現れる。7×7 構

* 平成6年10月28日第35回真空に関する連合講演会で講演 (28Bp-12)

** 大阪電気通信大学工学部応用電子工学科, エレクトロニクス基礎研究所 (〒572 寝屋川市初町18-8)

*** 松下技研株式会社 (〒214 川崎市多摩区東三田 3-10-1)

Fig. 1 STM images of the Si(111)-Cu “5×5” surface. The sample biases are +0.5 V (a), +2.5 V (b) and +0.3 V (c).

造の原子像との比較から“5×5”構造を形成する周期構造は原子配列ではなく、ドメイン状のものであることが分かった。また7×7構造の周期を基に“5×5”構造領域での周期を求めると約5.5倍となり、過去の報告に矛盾しない。こうした周期的なドメインの配列はすでにSTMで観察されているが²⁾、試料バイアスが異なっている。本研究で得られた像は、前述のように比較的高バイアスで再現性よく観察された。逆光電子分光法による結果³⁾を見ると、フェルミ準位の上方約2.2 Vに“5×5”構造に由来する表面準位が存在する。したがってFig. 1(b)に見られる周期的なドメイン構造は、この表面準位が強く関与していると考えられる。ドメイン内には原子像に対応した微細構造は観察されなかった。Fig. 1(a)に見られるランダムなSTM像とFig. 1(b)の周期的なドメイン構造は、一見無関係のように見えるが、試料バイアスを変化させるとその関係が明かとなる。

Fig. 2 (a) STM image of the “5×5” structure formed on a terrace. The pair of the dark and the bright areas is observed. (b) The area of the dark and the bright regions. The area ratio (S_D/S_B) is estimated to be about 0.83.

Fig. 1(c)に試料バイアス+0.3 Vで観察されたSTM像を示す。像中にはFig. 1(b)と同様のドメイン構造が見られるが、その一部分が強く輝いていることが分かる。輝点の位置は各ドメインにより異なっており、これらの輝点は探針の構造に由来するものではなく、ドメイン内の状態密度の揺らぎによるものと考えられる。またさらに別の試料バイアスでの観察結果から、Fig. 1(a)のランダムな暗点についてはドメイン境界の一部が特に暗く観察されていることも分かった。この結果から“5×5”構造はドメインの配列によりその周期が現れるものと考えられる。

3.2 不整合層内のSi原子密度

熱処理温度を低くするとテラス上での“5×5”構造の形成が観察された。Fig. 2(a)にテラス上で形成された“5×5”構造を示す。ステップ端には“5×5”構造が観察されているが、さらにテラス上では周囲の7×7構造か

らなる部分より明るく観察されるB領域と、暗く観察されるD領域が対をなして形成される。すなわち 7×7 構造からなるテラス上に孤立して“ 5×5 ”構造からなる対が形成されている。こうした対形成はSi(111)上のAgやAuの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造でも観察されている⁴⁾。この時B, D領域の面積比から不整合層内のSi原子密度を見積もることができる。Fig. 2(b)にいくつかの視野で観察されたB, D領域の面積を示す。図からB領域とD領域の面積比 S_D/S_B が約0.83であることが分かる。この値を用いて不整合層内のSi原子密度を求めるとき、ステップとの原子のやりとりも考慮する必要がある。しかしFig. 2(b)の測定点のばらつきを考えると、得られるSi原子密度には $\pm 15\%$ 程度の曖昧さを含むことになるので、ステップとの原子のやりとりを無視しても差し支えないと考えられる。B, D領域の周囲では 7×7 構造が保存されているため、Si原子密度を求める際にはB, D領域を形成するときの領域間のSi原子のやりとりのみを考えれば良い。実際に不整合層内でのSi原子密度を求めるためには構造モデルを構築する必要がある。不整合層の下部の基板部分の構造は中エネルギーイオン散乱法による観察⁵⁾によりダブルレイヤー構造であることが示されている。したがってFig. 3に示すような構造を考えることができる。B領域を形成するためには、清浄表面である 7×7 構造をダブルレイヤーに転換し“ 5×5 ”不整合層を形成すれば良い。D領域は 7×7 構造を破壊したのち、不整合層を形成したものである。“ 5×5 ”不整合層内のSi原子密度を N_i とすると以下の関係が成立する。

$$N_i(S_D + S_B) = (N_7 - N_d)S_B + N_7S_D$$

ここで N_7 は 7×7 構造におけるSi原子密度(7×7 単位胞当たり102原子)、 N_d はダブルレイヤーでの原子密度(7×7 単位胞当たり98原子)である。上式にFig. 2(b)で求めた面積比を代入し、被覆率に換算すると約1 MLとなる。すなわち不整合層内にはミッシングトップレイヤー構造に相当するSi原子が含まれていることになる。Takayanagi等による反射電子顕微鏡による観察から得られた構造モデル⁶⁾ではミッシングトップレイ

Fig. 3 A structure model for the dark and the bright regions. The structure of the substrate is the double layer structure which is confirmed by medium energy ion scattering⁵⁾.

ヤー構造になっており、Si原子密度という観点からはつじつまがあっている。

4. ま と め

本研究ではCu/Si(111)の高温相である“ 5×5 ”構造のSTMによる観察を行った。高分解能条件での観察から、“ 5×5 ”構造は約5.5倍の周期性を持ったドメイン構造からなることが分かった。また各ドメイン内でも状態密度に空間的な揺らぎがあり、これによりSTM像中にランダムな輝点および暗点が見られることを明かにした。不整合層中に含まれるSi原子密度については、テラス上での高さの異なる対になった“ 5×5 ”構造の形成から、約1 MLであることを明かにした。しかし高分解能条件で観察されたドメイン内の原子配列に関しては今後の検討課題である。

〔文 献〕

- 1) E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan and J. M. Layet, Surf. Sci. **154** (1985) 267.
- 2) K. Mortensen, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 461.
- 3) J. M. Nicholls, F. Salvan and B. Rhile, Phys. Rev. **B34** (1986) 2945.
- 4) A. Shibata and K. Takayanagi, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1385.
- 5) 尾形 篤, 安江常夫, 越川孝範, 石田考朗, 城戸義明: 真空, **38** (1995) 422.
- 6) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, T. Ishitsuka and K. Akiyama, Appl. Surf. Sci. **41/42** (1989) 337.