

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：54101

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14129

研究課題名（和文）表面融液エピタキシャル結晶成長の機構解明とナノ構造形成への応用

研究課題名（英文）The study of surface liquid phase epitaxy for the fabrication of silicon nano-structures

研究代表者

西村 高志（Nishimura, Takashi）

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10757248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：シリコン(Si)ウェーハ表面1200 程度で形成される表面数原子層の溶融状態（準溶融表面）を液相エピタキシャル結晶成長（エピ成長）させると局所的にシリサイド単結晶を含む微小表面結晶を形成できる。本研究ではこの技術を活用しSiウェーハ表面にシリサイドを含む特異な微小結晶の形成と配列化を試みた。局所応力を印加したウェーハ表面に鉄を蒸着した後に真空下で1250 °C・1秒の通電加熱を行った。すると、局所的に溶融したSiがエレクトロマイグレーションにより移送して低温部で突起状結晶が形成し、その構造はSi面方位と鉄蒸着量により変化した。さらにエッジパターンを溶融させることでナノアレイ構造の形成を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではシリサイド微小結晶を半導体シリコン表面へ形成する新技術の開発を行った。近年、シリサイドはその特徴的な光学的・電気的特性により、LEDなどの光デバイスやフィールドエミッタアレイなどの表面デバイス、CMOSゲート材などに広く応用されている。しかし製造プロセスにおいてSiとシリサイドの界面歪みを緩和するために800 程度の高温加熱が必要であるために、Siプロセスを応用してシリサイドの複雑な微小結晶を形成するのは困難であった。本研究で開発した溶融・凝固プロセスを応用したシリサイド微小結晶アレイ構造を形成する新手法により、新規デバイス構造の開発を期待できる。

研究成果の概要（英文）：Silicon (Si) protrusions with iron (Fe) silicide were fabricated using only the process of surface melting and solidifying. Si pieces with Fe deposition were heated at 1250 °C under a tensile stress of about 2 GPa. The surface tensile stress increased the non-uniform surface temperature distribution and the surface melted layers formed in the higher temperature area. This Si surface melting took place in the temperature below the melting point of 1414 °C for bulk of Si. Melted Si layers and Fe atoms in the higher temperature area flowed to the lower temperature area along the current direction via electromigration. When the Si piece was cooled down, the accumulated Si atoms with Fe atoms formed the protrusion with caps and internal precipitates of Fe silicide by the epitaxial growth. The size and position of the caps and the internal precipitates depended on the amount of Fe deposition and surface crystal orientation.

研究分野：表面科学、表面融液結晶成長

キーワード：表面融液エピタキシャル結晶成長 シリサイド微小結晶 表面結晶アレイ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在，Society 5.0 実現に向けてロボットや人工知能，IoT が注目され研究開発が活発になされており，ユーザーニーズに基づく多種多様な情報通信デバイスの製作技術が求められている．そのため産業技術総合研究所を中心にミニマルファブ技術が開発されており，その結果，これまで実用に至らなかった物理現象をプロセス技術として利用できるようになっている．特に本研究室では小口径ウェーハで初めて可能になったウェーハ全面を 1200°C 以上で瞬時に加熱可能な技術を表面微細加工技術へ応用するため，シリコン(Si)ウェーハ表面 1200°C 程度で形成される表面数原子層の熔融状態（準熔融表面）を液相エピタキシャル結晶成長（エピ成長）させ突起など特異構造の形成技術を独自開発してきた．準熔融表面では表面深くまで熔融していないのでウェーハの平坦さが保たれ，精密な表面構造の形成が可能である．これまでウェーハ全面を準熔融状態とする技術が無かったため本技術は注目されてこなかった．

本研究室ではこれまでに，短冊状 Si ウェーハ中央部に一軸方向引張応力を印加することで piezo 抵抗効果により中央部の抵抗率を低下させ，通電加熱により表面温度分布を作り表面局所領域を熔融させた．その後，局所表面融液を通電加熱電流のエレクトロマイグレーションにより，低温表面部へ移送させ液相エピ成長させた．シリサイド形成のための金属はサンプルホルダーよりエレクトロマイグレーションにより流れ出した Ni やチタンゲッタポンプの Ti などであり，定量的に表面微量金属の局所表面融液エピ成長に対する影響は不明であった．また実験は Si(111)表面でのみ行っており，基板面方位がエピ成長へ与える影響も不明であった．

近年，シリサイドはその特徴的な光学的・電気的特性により，LED などの光デバイスやフィールドエミッタアレイなどの表面デバイス，CMOS ゲート材などに広く応用されている．しかし製造プロセスにおいて Si とシリサイドの界面歪みを緩和するために 800 程度の高温加熱が必要であり，そのためにシリサイドの相転移による凝集現象が問題であった．このため Si プロセスを応用したシリサイドの複雑な微小結晶を形成するのは困難であった．本研究ではリソグラフィプロセスを用いない熔融 凝固プロセスでシリサイド微小結晶アレイ構造を形成する新手法の開発を目指す．

2. 研究の目的

本研究では Si ウェーハ表面へ鉄 (Fe) 原子を微量に真空蒸着し，蒸着量が局所表面融液エピ成長へ与える影響を調べた．また，基板面方位を Si(111)と Si(100)としてその影響も調べた．エレクトロマイグレーションにより移送される表面融液は正に帯電すると推測され，基板に垂直な強電場や平行な強磁界を印加すれば引き上げられる向きに力を受けると考えられる．この電磁界場の効果を検証するために本研究では高電界印加機構の検討を行った．

以上の局所表面融液エピ成長の研究結果を基に，シリコン/シリサイド微小結晶を表面に規則配置する手法の検討を行った．先行研究により，表面のエッジ構造部では表面自由エネルギーが局所的の大きく，通電加熱するとそのエッジ部より優先的に熔融することが調べられている．そこで，本研究ではウェーハ表面に正方格子パターンを形成し通電加熱電流を流すことで，エッジ部で局所的に準熔融状態を形成し，エレクトロマイグレーションにより移送することでシリサイドを含む Si 微小結晶の表面アレイ構造の形成を行った．

3. 研究の方法

Si 準溶融表面は反応性が高く二酸化炭素などの不純物ガスと反応し表面炭化現象が生じる．そこで本研究では超高真空下で Si 準溶融表面へ通電加熱や応力印加，金属蒸着，高電圧印加が可能な装置を開発した．装置は試料調整室と金属蒸着室，ロードロック室で構成され，試料調整室で Si ウェーハへの通電加熱と応力印加，高電圧印加を行う．特に本研究では高電圧印加機構と金属蒸着室の開発を行った．Si ウェーハは短冊状 1 mm×8 mm×0.3 mm に加工して用いた．ウェーハは P ドープの型の Si(111) ウェーハと Si(100)ウェーハを用いた，それぞれの抵抗率は 2-4 Ω cm であった．Si ウェーハをアセトン超音波洗浄で 10 分間洗浄した後に真空装置へ入れ，600 °C で 10 時間， 1×10^{-9} Torr の真空下で脱ガス処理した．その後，1000 °C で 10 秒間加熱し，表面自然酸化膜を除去した．このウェーハを金属蒸着室へ搬送し，鉄 (Fe) 原子を蒸着した．その後，再び試料調整室へウェーハを移し，表面を 1250 °C で 1 秒間加熱し，局所領域で準溶融状態を形成し液相エピ成長させた．ウェーハ表面の温度は放射温度計 (IR-CAS, CHINO) で測定した．測定径は 1 mm であり，ウェーハ表面中央部の温度を測定した．形成した表面結晶の評価は走査型電子顕微鏡 (SEM) で行い，断面観察のためのサンプリングを集束イオンビーム (FIB) で行った (NB-5000)．組成分析と結晶方位解析はエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) と電子線後方散乱回折 (EBSD) で行った．

4. 研究成果

Si(111)または Si(100)ウェーハ表面へ Fe を 1 Å または 20 Å 蒸着した後に表面を加熱すると突起状の結晶が成長した．Fe 蒸着量が増加すると突起構造が大きくなる傾向があった．また，突起の左側に表面が凹んだ構造がそれぞれの突起で観察された．この凹部周辺の温度が増加して表面が局所的に溶融し，通電加熱電流のエレクトロマイグレーションにより低温部に移送し突起結晶が成長したと推測できる．突起先端部にはドーム状の結晶が観察された．Si(100)表面で Fe を 1 Å 蒸着した突起では直径 ~ 1 μm のドーム結晶が，Si(100)表面 Fe 20 Å 蒸着では直径 ~ 2 μm，Si(111)表面で Fe を 1 Å 蒸着した突起では直径 ~ 1 μm，Si(111)表面で Fe を 20 Å 蒸着した突起では直径 ~ 8 μm のドーム結晶がそれぞれ観察された．Si(111)表面の突起はその側面に特徴的な構造は観察されなかったが，Si(100)表面では，Fe を 1 Å 蒸着した突起側面では平坦なファセット面のような構造が観察された．また，Fe を 20 Å 蒸着した突起側面では新たな突起が観察された．これらの側面ファセット間距離は ~ 30 μm であり，突起間距離は ~ 50 μm であった．ファセット面と側面突起の成長は [111] 方位を向いていた．

突起の断面観察結果では析出物が観察された．析出物の大きさは Si(100)で Fe を 1 Å 蒸着した突起では直径 1 μm，Si(100)と Si(111)で Fe を 20 Å 蒸着した突起では 3 μm 程度であった．また，突起先端部から内部析出までの距離 (深さ) はそれぞれ 5, 10, and 15 μm 程度であった．これらの内部析出物の大きさや位置は Si(100)面突起では再現性があったが，Si(111)面では無かった．また，Si(111)表面で Fe を 1 Å 蒸着して成長した突起内部には析出物は観察されず，この結果には再現性が確認された．

次に，突起構造の組成分析を EDX により行った．突起の先端部ドーム構造と内部析出物では Si peak と C peak，Fe peak を示した．また，突起の側面部は Si peak と C peak のみを示し Fe の peak は存在しなかった．以上より，突起は Si の結晶であり，そのドーム構造と内部析出物は FeSi の合金であった．

突起構造断面部の EBSD による逆極点図 (IPF) の解析を行った。IPF は楕円状析出物を含まない Si 突起断面領域で行った。Fe の蒸着量に依存せず Si(100)面突起の断面 IPF では[110] 方位にドットが観察された。また、Si(111)面突起の断面 IPF では[-1-12]方位にドットが観察された。これらの IPF は単ドットであり、突起が単結晶 Si より形成されていることを示す。さらにその結晶方位は基板の方位と等しいことから、基板面方位に沿ってエピタキシャル結晶成長して突起が形成したことを示す。

EBSD により突起先端部ドーム構造と内部析出物の結晶方位解析を行った。それぞれで明確な菊池パターンが観察されたことより、ドームと内部析出物は単結晶構造であることが分かった。また、それらのパターンは基板の Si 結晶が示すパターンとは異なっていた。EDX の解析結果と合わせて考察すると、ドームと内部析出物は Fe と Si の合金の単結晶であることが分かった。

以上の実験結果を基に Fe 蒸着時の準溶融 Si の液相エピ成長に関して考察する。突起の大きさに関して Fe 蒸着量が増加するにつれて大きくなっていった。Si(100)表面の突起側面の構造の幅と突起全体の長さはそれぞれ Fe 蒸着量を 1 から 20 Å へ増加させると増加していた。また、Si(111)面の突起全体の高さも増加していた。これらの大きさの変化は、Fe の Si 表面への内部拡散の影響を受けている可能性がある。Fe を 20 Å 蒸着した Si 表面の方が 1 Å 蒸着表面より Fe が多く Si 表面へ拡散し、Si 表面の融点降下率が大きかったと推測される。その結果、Fe 蒸着量が多いほど表面が深く溶融し、大きな突起が形成される傾向になったと考えられる。

突起の断面観察の結果、鉄を 1 Å 蒸着して成長した突起では、Si(100)面での成長で内部に Fe-Si の単結晶析出物が観察され、Si(111)面での成長では観察されなかった。この結果は Fe 原子が Si(100)面での成長において Si(111)より Si 内部へ拡散し易いことを示す。突起成長時に Si 原子の面密度が小さい Si(100)面の方が Si(111)面より Fe 原子が Si 内部へ拡散し易く、内部で FeSi 析出物を形成しやすかったと推測される。

次に Si 表面へ予め正方格子パターンを形成しておき、エッジ構造部で融点降下を起こし局所準溶融表面を形成しエピ成長させる実験を行った。通電加熱電流が流れ込むエッジ構造部では融点が降下する傾向がある。さらに、電流が流れ出すエッジ構造では融液が堆積する傾向がある (表面エッジ効果)。これらは表面自由エネルギーにより説明することができる。この現象を利用してウェーハ表面の大面积に正方格子パターンを形成しておき、通電加熱電流による表面溶融とエレクトロマイグレーションによる融液移送により突起結晶を成長させることで、突起結晶の表面アレイ構造の形成を行った。その結果、突起を規則配置することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishimura Takashi, Tomitori Masahiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Microanalysis of silicon protrusions with a titanium cap formed via surface melting and solidification under applied tensile stress	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 025501 ~ 025501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/aaf46c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T.Nishimura	4. 巻 33
2. 論文標題 Formation of Silicon Protrusions via Surface Melting and Solidification Under Applied Tensile Stress	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ANNUAL REPORT OF THE MURATA SCIENCE FOUNDATION	6. 最初と最後の頁 412 ~ 418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西村高志, 富取正彦
2. 発表標題 局所応力印加下での表面液相エピタキシャル成長で形成した表面突起構造の断面構造解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----