

準熔融表面の液相エピタキシャル結晶成長を応用した ウェーハ表面微細加工技術の研究

Fabrication of the Silicon micro-structures via local liquid phase epitaxy.

鈴鹿工業高等専門学校電気電子工学科 准教授 西村 高志

Department of Electrical and Electronic Engineering,

National Institute of Technology, Suzuka College, Takashi Nishimura

要旨

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 ウェーハ表面に内部組成分布や形状，表面配列を制御したシリサイド微小結晶のアレイ構造の形成を試みた。初めに局所応力を印加した Si(111)ウェーハと Si(100)ウェーハ表面に鉄を微量蒸着した後、超高真空下で 1250°C・1 秒の通電加熱を行った。すると、局所的に熔融した 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。さらにこの結果を基に、正方格子パターンを熔融させることでナノアレイ構造の形成を行った。本研究成果はリソグラフィプロセスを必要としないシリサイド結晶アレイの新しい製造プロセスへ応用できる。

1. はじめに

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[1]。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[2]。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、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ピエゾ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。これまで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。そこで本研究では 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成果を基に、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溶融することが調べられている[3]。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溶融状態を形成し、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。

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 °C 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溶融 - 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. 実験方法

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 Φ 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。

3. 実験結果

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 (Fig. 1, a-1, b-1, c-1,

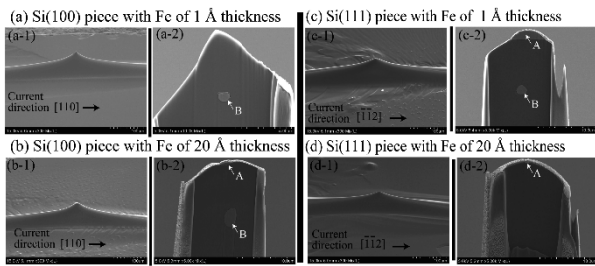


Fig. 1. SEM images of the protrusions.

(a) Si(100) Fe of 1 Å (b) Si(100) Fe of 20 Å

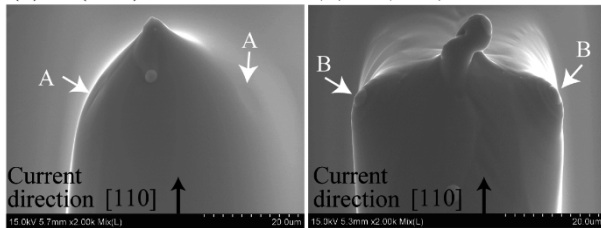


Fig. 2. Magnified SEM images near the top of the protrusions.

d-1). またこれらの突起を断面サンプリングし SEM 観察した結果を Fig. 1, a-2, b-2, c-2, d-2 に示した. それぞれの突起の高さ, 長さ, 幅は 35–66 μm , 623–1413 μm , 57–61 μm であり, 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, Fig. 1 で示し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熔融し, 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 (Fig. 1 の矢印 A). Si(100)表面で Fe を 1 Å 蒸着した突起では直径 1.0 μm のドーム結晶が, Si(100)表面 Fe 20 Å 蒸着では直径 2.4 μm , Si(111)表面で Fe を 1 Å 蒸着した突起では直径 1.0 μm , Si(111)表面で Fe を 20 Å 蒸着した突起では直径 8.6 μm のドーム結晶がそれぞれ観察された. Fig.1 の突起の観察方向を 90 °C 回転させた場合の Si(100)表面突起の観察結果を Fig. 2 に示した. 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 2 面観察された (Fig. 2 の矢印 A). また, Fe を 20 Å 蒸着した突起側面では新たな突起が 2 つ観察された (Fig. 2 の矢印 B). これらの 2 面のファセット間距離は 35 μm であり, 2 つの突起間距離は 49 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.

Fig.1 の突起の断面観察結果では矢印 B に示した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 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 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, 11, and 16 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. 組成比分析より先端部ドームと内部析出物は, Fe が 60 % であり, Si が 40 % の合金であった. 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) を Fig.3 に示した. 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 (Fig. 3 矢印). 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 (Fig.3 矢印).

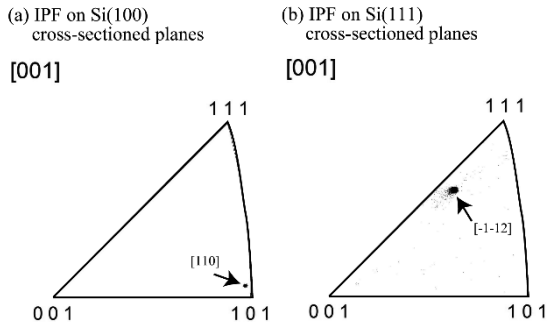


Fig. 3. IPF of EBSD analysis over the area on the cross-sectioned plane of the protrusions.

これらの IPF は単一ドットであり, 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 を 60 %, Si を 40 % 含む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, 35 から 49 μm , 745 から 1413 μm へ増加していた. また, Si(111)面の高さと同幅は 35 から 61 μm , 623 から 1311 μm へ増加していた. 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 の Si バルク中の拡散係数(D)は 1000 °C で $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ [4] であり, Fe が 1000 °C で 1 sec で拡散する距離は 15.8 μm である. このように多くの蒸着し

た Fe 原子が Si 表面へ内部拡散していたと考えられ, Si の融点降下が生じると推測される. このため準溶融表面形成時 (1250 °C で 1 sec 加熱) では, 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.

Si(100)表面に形成した突起側面にはファセット面や突起が成長したが, Si(111)面での突起ではこのような成長は観察されなかった. この違いは, 液相エピ成長時の固液界面の違いによるものだと推測できる. Jackson モデル[5]によると, Si(100)面の液相成長時の固液界面は荒く, Si(111)面では平らであることが知られている. このため, Si(100)表面で突起が液相エピ成長する際, [111]方位を向いた(111)ファセット面が生じる傾向がある[6]. また, ファセット面では二次元核成長によりファセット鉛直方位に結晶成長が進む[7]. このため, Si(100)面で成長する突起結晶の側面には(111)面ファセットが生じ, その鉛直方位に突起が成長したと考えられる.

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. 同様な現象は分子線エピ成長(MBE)でも報告されている, Si(100)表面の Si 原子の方が Si(111)面より強く振動し, そのためにドーパント原子がより早く安定な格子位置へ固定される. その結果, MBE では Si(100)面の方がドーパントが表面内部へ拡散しやすい. 以上の現象を突起成長へ応用して検討してみると, 突起成長時に

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。

突起が Si 表面で液相エピ成長する際、Fe を含む Si 融液では Fe 濃度が少ない高純度 Si 融液部で融点が高い。そのため高純度 Si 融液部で選択的に基板表面より凝固が進むエピ成長が始まると考えられる。凝固が進むと Si 融液中の Fe 濃度が上昇し Fe-Si 合金の核成長の頻度が高くなる[8]。そのため、突起先端部から数 μm 直下で Fe-Si 合金の核成長が生じたと推測される。特に、Si(100)表面では側面にファセット面や突起が成長を始めるタイミングで融液中の Si が減少し Fe 濃度が上昇する。よって側面構造物の近くに内部 Fe-Si 合金が再現性良く形成されたと推測される。

次に Si 表面へ予め $100 \mu\text{m}$ ピッチの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部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幅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、高さ $10\mu\text{m}$ 程度の突起を規則配置することに成功した。

4. まとめ

本研究では Fe の蒸着量と Si の基板面方位を変えて準溶融表面を液相エピ成長させた。その結果、成長する突起の表面構造と内部構造と組成は基板面方位と微量蒸着金属種とその

量に大きく依存することが分かり、そのメカニズムも検討した。また、表面正方格子パターンの表面エッジ効果を利用することで、通電加熱による局所溶融エピ成長で表面突起アレイ構造を形成できることも明らかにした。以上の結果、リソグラフィ技術に用いなくてもシリサイドや Si 微小結晶をウェーハ表面に形成し規則配置できる可能性を示せた。

謝辞

本研究は公益財団法人京都技術センターの助成を受けて実施しました。ご支援に感謝致します。

参考文献

- [1] K. Sommawan et. al., *Oyo Buturi* **87**(11), 833 (2018).
- [2] T.Nishimura et. al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, 121601 (2016).
- [3] M. Degawa et. al., *Surf. Sci.* 461, L528 (2000).
- [4] T. Isobe et. al., *J. Appl. Phys.* 28, 1282 (1989).
- [5] P. Rudolph, *Handbook of Crystal Growth Bulk Crystal Growth* (Elsevier, Amsterdam, 2015) 2st ed., p.349.
- [6] T. Abe, *J. Cryst. Growth* 24/25, 463 (1974).
- [7] T. Nishinaga, *Handbook of Crystal Growth Fundamentals* (Elsevier, Amsterdam, 2015) 2st ed., p.370.
- [8] T. Nishinaga, *Handbook of Crystal Edition Fundamentals* (Elsevier, Amsterdam, 2015) 2st ed., p.325.

研究成果発表

- [1] T.Nishimura, M.Tomitori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 025501 (2019).
- [2] 西村高志, 磯部文哉, 富取正彦, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020 年 3 月 14 日.
- [3] 西村高志, 富取正, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, 2019 年 10 月 30 日.