

STM による薄膜の形成初期過程の観察

中村 幸司¹⁾・岡崎 裕太郎²⁾・横谷 篤至³⁾

Observation of Initial Stage of Thin Film Formation Process by STM

Koji NAKAMURA¹⁾, Yutaro OKAZAKI²⁾, Atsushi YOKOTANI³⁾

Abstract

Techniques for fabrication of ultra thin films of good quality have become to be important for the production of very small size semiconductor and optical devices which have a comparable size as several times as an interatomic distance of general materials. In such thin and small films, the structure of the interface has a strong affection to the properties of the films. From this point of view, we think that it is very important to know the information of the interface between the substrate and the films. So we tried to observe the initial stage in which adsorption of molecules and atoms composing the film onto the substrate surface in the scale at an atomic level. We used the ultra-high vacuum STM for the observation. We used a clean Si(111)-7×7 substrate for the PLD experiment, Q-switched 2ω-YAG laser, ε-FeSi and Si₃N₄ target were mainly used. As a result, adsorption sites and possibilities of ablated particles from these targets were clarified. We also observed the clustering and the dissociative adsorption in FeSi₂ and Si₃N₄ film formation process, respectively. We think that the quality of the film deposited on the single crystalline substrate by the PLD method is strongly affected by these phenomena.

Key words:

PLD, STM, TOF, Si(111), Atomic level, Surface, FeSi₂, Si₃N₄

1. はじめに

集積回路の微細化が進むにつれて、集積回路に使用されるデバイスのゲート酸化膜等の各構成要素の微細化も進んでいる。膜厚が薄くなるにつれて、基板と膜の間の界面の状態が膜質に与える影響を無視できなくなる。そのため、界面の情報を得ることは重要とされており、われわれも界面に着目し研究を進めている。しかしながら、膜が形成された後で膜の外から界面を2次元的に観察することは極めて困難である。そこで、界面の情報を得るために薄膜形成の初期過程を観察することを試みた。特に、環境半導体である FeSi₂ 膜と極

薄絶縁膜である Si₃N₄ 膜に注目した。これらの膜はパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法で作製されており、次世代材料として期待されている。しかしながら、良質な膜は得られていないため、膜質向上の研究が行われている。

一般的に PLD 法は、製膜法としては装置が簡便であるという特徴を有し、材料探索などの目的で多用されている製膜法である。基礎物性等を評価する程度の質の膜は比較的簡単にできるが、実用的な高品質膜の作製ができていないのが現状である。そして、その理由やメカニズムにも不明な部分が多い。

そこで、本研究では、Si(111)7×7 表面上に付着した原子や分子の様子を原子レベルで観察することを目的として実験を行った。さらに同様の観察を化学気相成長 (chemical vapor deposition : CVD) 法について行った

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科学部生

3) 電気電子工学科教授

結果や計算によるシミュレーションと比較を行い、その実験結果が膜質に与える影響について考察した。

2. 原理

Fig. 1 に PLD 法の概略図を示す。パルスレーザー光をターゲットに対して集光照射すると、ターゲット表面は瞬間的に高温・熔融状態となり、その箇所が蒸発・気化し、ガス状の粒子群が放出される。この現象をアブレーションと呼ぶ。アブレーションにより発生した飛散粒子群はプルームと呼ばれる状態で放出される。PLD 法は、アブレーションが起こった際に発生した飛散粒子群を、対向する位置に配置した基板表面上に付着・堆積させることで薄膜を作製する方法である。

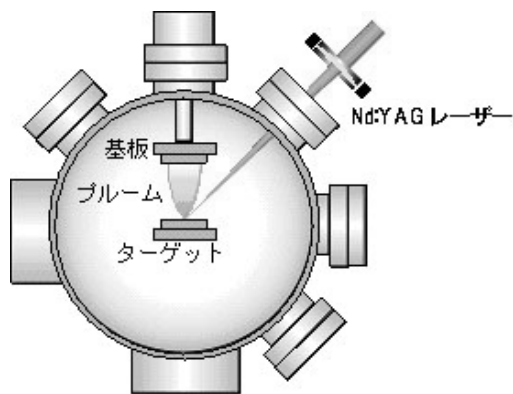


Fig. 1 PLD 法概略図

3. 実験装置及び方法、条件

3.1 実験装置

本実験の全ての過程を超高真空下で行うために Fig. 2 のような装置を使用した。この装置は 3 体のステンレス製超高真空チャンバーに、Ⅰ室には STM 装置 (UNISOKU 社製) を、Ⅱ室には TOF-MS 装置 (UNISOKU 社製) を組み合わせた分析装置である。

Ⅰ室には、イオンポンプ及びチタンサブリメーションポンプから構成されるコンビネーションポンプ (ANELVA 社製) を取り付け、真空度を 10^{-10} Torr 以下に保った。また、Ⅱ室には、ロータリーポンプ (PASCAL 社製) 及びターボ分子ポンプ (VARIAN 社製) を取り付け、大気状態から真空引きを行えるようにした。この時の到達真空度は 10^{-8} Torr 以下である。すべてのチャンバー間においてターゲット、サンプル及び探針の移動を行えるように、トランスファーロッドを取り付

けてある。また、それぞれのチャンバーは手動式ゲートバルブで仕切り、必要に応じて開閉できるように構成されている。PLD 法に用いるアブレーション用光源及び TOF 計測におけるイオン化用光源として、Minilite Nd:YAG レーザー (Continuum 社製) の 2 光 (波長 532 nm) を用いた。

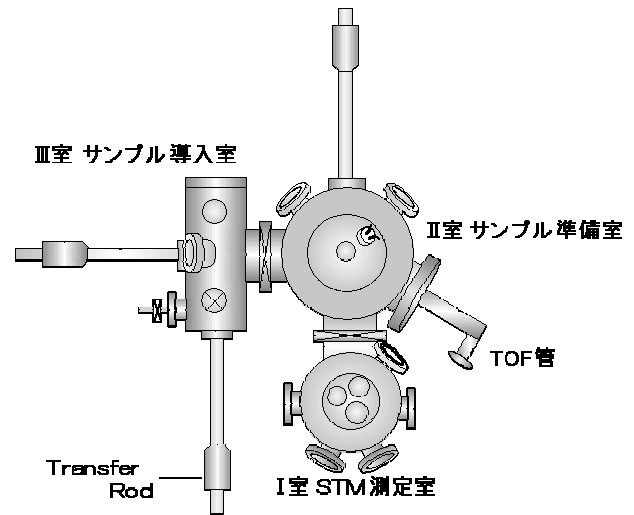


Fig. 2 実験装置概略図

3.2 実験方法及び条件

PLD 法を用いた実験を行う場合は、まず始めに Si 基板及びターゲットを Ⅲ室より導入し、真空引きを行った。真空引き後、Si 基板及びターゲットを Ⅱ室へ移動させ、Si 基板表面の清浄化及び Nd:YAG レーザーの 2 光 ($\lambda = 532$ nm) をターゲットに照射してサンプルを作製した。その後、作製したサンプルを Ⅰ室に移動させ STM で測定した。また、PLD 法を行う際にターゲットから飛散する粒子の構成要素は TOF-MS で計測した。

PLD 法により FeSi_2 、 Si_3N_4 サンプルを作製する際の共通の条件として、基板には Si(111)を用い、レーザー光源として Nd:YAG の 2 光 ($\lambda = 532$ nm)を用い、基板とターゲット間の距離は 20 mm とした。 FeSi_2 サンプルの作製条件は、ターゲットに Si, Fe, $-\text{FeSi}$ のサンプルをそれぞれ作製した。レーザー強度は Fe, $-\text{FeSi}$ をターゲットとする場合には 2 mJ/Pulse, Si をターゲットとする場合には 0.2 mJ/Pulse, ショット数は 1 ~ 10 shots とした。 Si_3N_4 サンプルの作製条件は、ターゲットに Si_3N_4 を用い、レーザー強度は 0.2 mJ/Pulse, ショット数は 1 ~ 15 shots とした。STM の測定条件は電圧値 -0.58 V, トンネル電流値 0.11 nA とした。

更に、シミュレーション計算では半経験的分子軌道法 (MOPAC: PM3 法) により、Si(111) 7×7 単位胞内

での各付着位置に粒子を付着させる際の総合エネルギーを求めた。分子モデルには Fig. 3 に示すような Si(111)7×7 構造の積層欠陥を含む Faulted half 側及び積層欠陥を含まない Unfaulted half 側の半単位胞分を用いた。そして、各付着位置に Si 原子を垂直に結合させ、垂直方向に結合距離を変化させたときの総合エネルギーの変化を調べた。そのときの結合距離を 1.5 ~ 3.0 の間で変化させた。

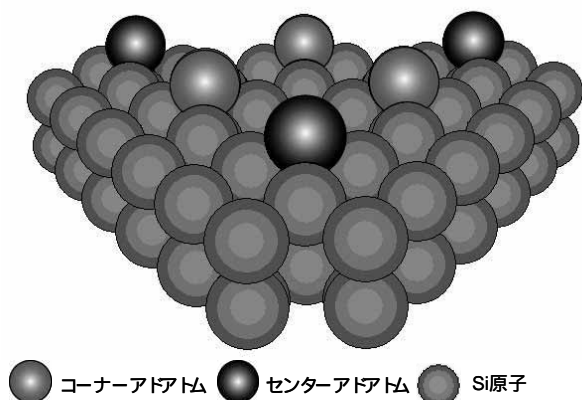


Fig. 3 Si(111)7×7 Unfaulted half クラスタモデル

CVD 法を用いた実験を行う場合は、 10^{-8} Torr、20 秒間の条件で、Si 基板に曝露させ、サンプルを作製した。その後、アルゴンエキシマランプ（波長 126 nm）を使用し、サンプル表面に真空紫外光を照射することで SiO₂ 化させた。その後、作製したサンプルは 室にて STM 測定を行った。STM 測定の条件は、PLD 法を用いた実験の際と同じ条件で行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 FeSi₂ 膜に関する研究

Fig. 4 (ア) に Si(111) 清浄表面の STM 像を示す。図中のひし形で囲った部分に示すように 7×7 構造を観察した。また、Fig. 4 (イ)、(ウ) に Si 及び Fe サンプルの STM 像を示す。測定範囲は全て縦横 25 nm×25 nm である。図中、破線の円中に示した箇所粒子の付着を確認した。また、PLD 法を行った際に、Si ターゲット及び Fe ターゲットから放出される飛散粒子の構成要素を TOF で計測した。その結果、Si の単体イオン及び Fe の単体イオンを含む粒子がそれぞれのターゲットから飛散していることがわかった。次に、観察された付

着粒子を見てみると、7×7 半単位胞内において 3 箇所のみ粒子の付着が見られた。Fig. 5 に各付着位置に付着した粒子の STM 像を示す。また、その付着位置を Fig. 6 の DAS 構造モデル内に示す。それぞれの付着位置は、(a) 半単位胞の中心付近、(b) コーナーアトム付近、(c) センターアトム付近であった。便宜上、これらの付着位置を (a)、(b)、(c) と略記する。また、7×7 単位胞には Faulted half 及び Unfaulted half が存在する。これらの各付着位置における付着粒子の付着確率を Table 1 に、付着粒子の直径を Table 2 にまとめた。これらの結果から、Si 及び Fe サンプル上に付着した粒子の付着確率や直径の違いが見られた。

(b)、(c) の位置に付着している粒子は、その大きさがそれぞれの原子 1 個分程度であった。また、TOF の計測結果から Si⁺ および Fe⁺ の単体が検出されていることから、Si 及び Fe の単体が付着していると考えられる。(a) の位置に付着している粒子は、その大きさが Si 原子 2~3 個分であった。これは室温で実験を行っているので、会合によるものではないと考えられる。また、TOF で検出されていないことから、付着物は中性のクラスターであると考えられる。そこで、PLD 法により飛散する粒子の Si(111) 面への吸着サイトを明らかにするために、シミュレーションによる計算を行い、実験結果との比較を行った。半単位胞の中心にはクラスターが付着しているが、構成要素がわからないため試験的に Si 原子 1 個で計算を行った。

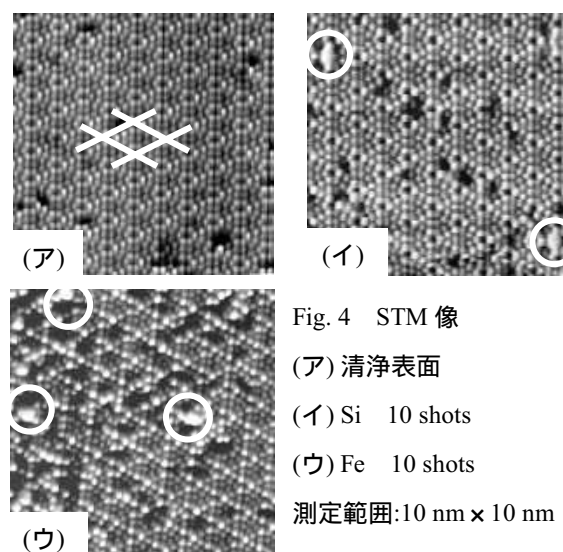


Fig. 4 STM 像

(ア) 清浄表面

(イ) Si 10 shots

(ウ) Fe 10 shots

測定範囲: 10 nm × 10 nm

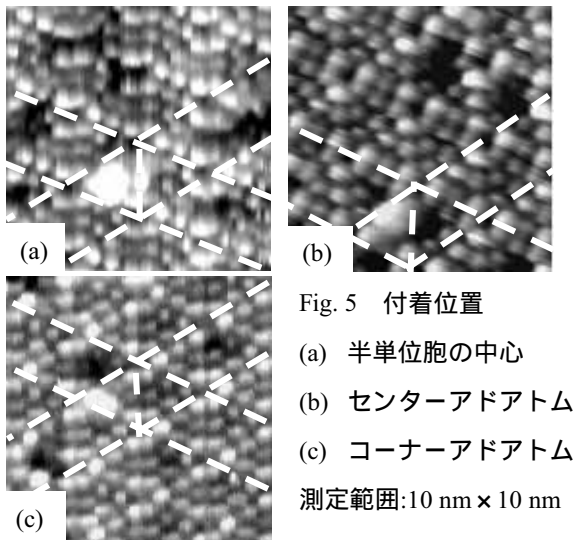


Fig. 5 付着位置
 (a) 半単位胞の中心
 (b) センターアダトム
 (c) コーナーアダトム
 測定範囲:10 nm×10 nm

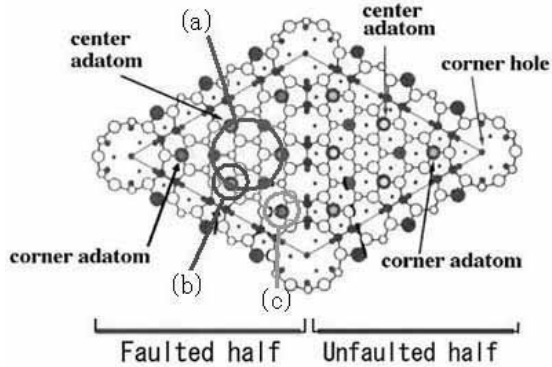


Fig. 6 Si(111)7×7DAS 構造モデル

Table 1 付着確率

付着位置	Si		Fe	
	F	U	F	U
(a)	約15%	約2%	約18%	約5%
(b)	約27%	約12%	約17%	約7%
(c)	約29%	約15%	約38%	約15%

Table 2 付着粒子の直径 [nm]

付着位置	Si		Fe	
	F	U	F	U
(a)	約0.85	約0.96	約1.14	約1.24
(b)	約0.58	約0.54	約0.72	約0.99
(c)	約0.71	約0.59	約0.76	約0.85

Fig. 7 にシミュレーションにより求めた総合エネルギーの結果を示す。付着位置(a)に関しては、Fig. 7 を見る限り安定点は存在しなかったため、実験結果とは一致しなかった。付着位置(b), (c)に関しては、4つの場所全てにおいて、第1層目から2.0 Å付近に安定な結合距離が存在することがわかった。

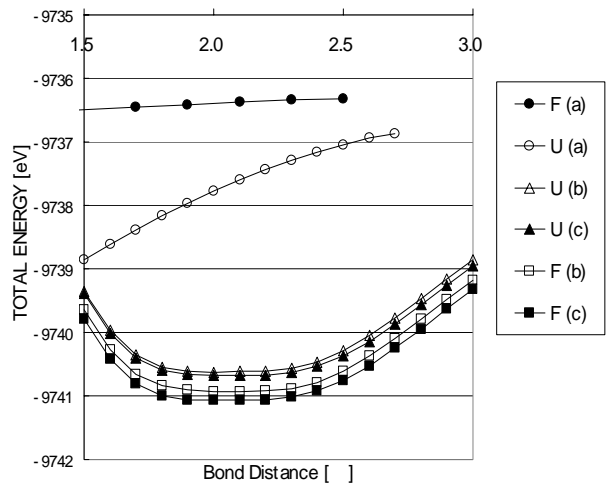


Fig. 7 各付着位置における総合エネルギー

Table 1 の Si サンプルの F 側及び U 側の(b), (c)の各付着位置と比較すると、最もエネルギーが高い位置には、最も粒子が付着しにくいと考えられる。具体的には、Fig. 7 を見ると、F (b) と F(c), U (b) と U(c) のペアが非常に近い総合エネルギー値を表しており、F 側と U 側の間には総合エネルギーに差があることがわかる。これについて Table 1 に示す付着確率を見てみると、F(b)は約 27%であり、F(c)は約 29%と近い値を示している。U(b)は約 12%であり、U(c)は約 15%と近い値を示していることがわかる。F 側と U 側の間には付着確率の差も 15%近くあることがわかる。このことから、付着確率の大小関係とシミュレーション結果の良好一致を示せたと言える。また、これまでのシミュレーションの結果を通して、飛散粒子はエネルギー的に安定な位置に付着する傾向にあるが、安定な位置にだけ付着するわけではないことがわかった。

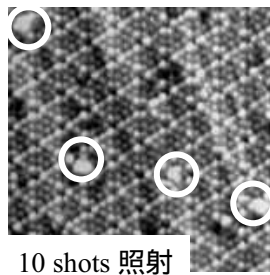
次に -FeSi サンプルの STM 像を Fig. 8 に示す。他のサンプル同様、破線の中を示した箇所が付着粒子を確認した。Table 3 に -FeSi サンプル上に付着した粒子の付着確率及び粒子の直径をまとめた。Table 1 及び 2 と比較すると -FeSi サンプル上に付着した粒子は、Si 及び Fe サンプル上に付着した粒子とは明らかに違う

ことがわかる。そこで、付着粒子の種類について考察を行った。

Table 4 に示す付着確率は、各付着位置での F 側及び U 側での付着確率を表しており、粒子が多く付着している側を円で囲むことで強調して表している。この円で囲んでいる位置に付着している粒子の直径を Table 5 より見てみると、-FeSi サンプル上に付着している粒子は明らかに Si や Fe サンプル上に付着している粒子よりも大きいことがわかる。このことから、-FeSi サンプル上に付着した粒子は、Si や Fe の単体ではないと言える。また、TOF 計測により、-FeSi をターゲットとする際に飛散する粒子には FeSi^+ (組成比 1:1) が含まれていることがわかった。これらのことから、-FeSi ターゲットにおいて、 FeSi^+ の状態で飛散したクラスターは分解することなく表面上に付着していると考えられる。

環境半導体である FeSi_2 は Fe 及び -FeSi をターゲットとした研究が行われており、Fe よりも -FeSi ターゲットを用いた場合の方が良質な膜の作製が報告されている¹⁾。今回の実験結果から、これらのターゲットを用いた場合の付着粒子の付着位置や付着確率、付着粒子の直径の違いを明らかにすることができた。また、付着粒子の大きさの違いから、-FeSi ターゲットにおいて、 FeSi^+ (組成比 1:1) の状態で飛散したクラスターは分解することなく FeSi の状態で表面上に付着していると考えられる。また、Fe ターゲットの場合は Fe が付着していると考えられる。これらの違いにより、-FeSi をターゲットとした場合には良質な膜が作製できると考えられる。

これまでの実験を通して、付着粒子の観察方法や付着確率、TOF 測定結果との整合性の解析方法が確立できたので、これらを踏まえて Si_3N_4 膜の実験も行った。



測定範囲:
25 nm × 25 nm

10 shots 照射

Fig. 8 -FeSi サンプルの STM 像

Table 3 -FeSi 飛散粒子の確率及び直径

付着位置	付着確率		粒子の直径[nm]	
	F	U	F	U
(a)	約11%	約13%	約1.09	約1.15
(b)	約20%	約9%	約0.91	約0.68
(c)	約47%	0%	約0.91	なし

Table 4 付着確率

付着位置	Si		Fe		-FeSi	
	F	U	F	U	F	U
(a)	約90%	約10%	約80%	約20%	約45%	約55%
(b)	約70%	約30%	約65%	約35%	約70%	約30%
(c)	約65%	約35%	約75%	約25%	100%	0%

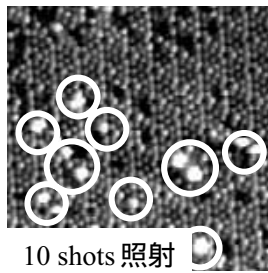
Table 5 付着粒子の直径比較

付着位置	Si		Fe		-FeSi	
	F	U	F	U	F	U
(a)	約0.85	約0.96	約1.14	約1.24	約1.09	約1.15
(b)	約0.58	約0.54	約0.72	約0.99	約0.91	約0.68
(c)	約0.71	約0.59	約0.76	約0.85	約0.91	なし

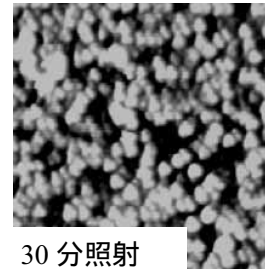
4.2 Si_3N_4 膜に関する研究

Fig. 9 に Si_3N_4 サンプルの STM 画像を示す。他のサンプル同様、破線の円中に示した箇所に付着粒子を確認した。また、付着している粒子には、ペアで付着している粒子も確認できた。Table 6 に Si_3N_4 サンプル上に付着している粒子の付着確率及び直径をまとめた。

Table 2 及び Table 6 から、Si サンプル上の付着粒子と Si_3N_4 サンプル上の付着粒子の大きさを比較してみると、その大きさはほぼ同じであった。これは、ペアで付着している粒子の大きさについても同様であった。また、TOF 計測では、飛散粒子には Si_2N_2^+ の状態が含まれていることがわかった。つまり、 Si_2N_2^+ という大きな粒子で飛散しているにもかかわらず、付着後は、Si サンプル上の小さな付着粒子と同程度の大きさであることから考えると、ペアで付着している粒子は Si_2N_2^+ 粒子が表面で解離吸着した結果ではないかと考えられる。



10 shots 照射

測定範囲:
25 nm × 25 nmFig. 9 Si₃N₄ サンプルの STM 像

30 分照射

測定範囲:
25 nm × 25 nm

Fig. 10 真空紫外光照射後の STM 像

Table 6 Si₃N₄ を粒子の付着確率及び粒子の直径

付着 確率	付着確率		付着粒子の直径 [nm]	
	F	U	F	U
(a)	約3%	約3%	約0.74	約0.77
(b)	約46%	約18%	約0.70	約0.87
(c)	約15%	約15%	約0.73	約0.74

4.3 PLD 法とCVD 法の比較

CVD 実験の STM 像を Fig. 10 に示す。CVD 実験では、まず始めに Si(111) 清浄表面に、 10^{-8} Torr, 20 秒間 TEOS を曝露させることで吸着させた。その後、真空紫外光を照射した。光化学反応が進んだ結果、微量の TEOS 分子の反応が Si 基板表面全体の結晶構造を乱している様子が確認された²⁾。

PLD 法の場合、粒子が付着した表面は、Si(111)7×7 構造をほとんど残していた。これは、付着粒子と基板との間で化学吸着が起こっておらず、物理吸着をしているため、粒子が付着した後も Si(111)7×7 構造が崩れなかったと考えられる。これらの結果から、PLD 法による薄膜作製では、基板の構造を乱すことなく薄膜が成長していくと考えられる。また、CVD 法を用いた場合、真空紫外光による TEOS 分子の光化学反応だけでなく、Si 基板を巻き込んだ化学反応を生じており、結果として、基板表面の原子が再配列を起こし、結晶構造は完全に乱れていることが観察された。このことから、真空紫外光により、吸着分子の分解と共に基板の構造を乱しながら化学的な結合を起こし、薄膜が成長していくと考えられる。

以上のように、PLD 法と CVD 法では、粒子や分子の吸着の違いから、膜と基板の間の界面が全く異なる状態で膜が形成されていくことがわかった。

5. まとめ

本研究では、Si(111)7×7 表面上に付着した原子や分子の様子を原子レベルで観察し、界面の情報を得ることを目的として研究を行った。その結果、膜の第一層目となる付着粒子の付着様式の違いを明らかにした。また、今回の観察には、まだ解析が不十分な点も多いが、シミュレーションによる結果と良い一致を示した部分は妥当性が高いと思われる。FeSi₂ 膜に関する実験では、良質な膜を作製するためには、FeSi の状態で膜を形成する必要があると考察した。Si₃N₄ 膜に関する実験では、ペアで付着する粒子の存在を明らかにした。FeSi₂, Si₃N₄ 両膜において、吸着サイトは、基板の結晶構造で決まる特定の位置への付着が確認できた。このことが、PLD 法という簡便な方法においても、エピタキシャル性や高配向の薄膜が得られている原因となっているものと思われる。また、複数の付着サイト同士を比較すると、室温で製膜する限りにおいては、付着粒子の表面での移動や会合は小さくなく、エネルギー的に最適な位置だけでなく、第 2 候補、第 3 候補のサイトも吸着が確認された。このことが PLD 法で一般的に用いられるレベルで高品質の製膜があまりなされない理由となっていると思われる。以上のことより、更なる良質な薄膜を作製するための指針となりうる薄膜の形成初期過程の基本特性を明らかにしたと言える。

参考文献

- 1) 戸出真由美, 宇野正邦, 室谷正彰, 瀧川靖雄
Natural Science No.41 (2006)
- 2) 柳田英明, 上村一秀, 横谷篤至, 黒澤宏 電気学会
Vol.124 No.7 (2004)