

新規半導体プロセスのための高電界/金属蒸着による 表面融液エピタキシャル成長の制御

所属： 鈴鹿工業高等専門学校 電気電子工学科

助成対象者：西村高志

概要

Society5.0 高度情報化社会の基盤となる半導体プロセスの技術革新が期待されている。本研究ではシリコン (Si) ウェーハ表面で数原子層のみが熔融した状態を表面の局所領域に閉じ込め液相エピタキシャル結晶成長 (LS-LPE 成長) させシリサイド微小結晶を表面に規則配列できる新規半導体微細加工プロセスを目指した。従来、高融点金属と Si のハイブリッド構造の形成はレジストの耐熱温度のため困難であったが、高温熔融プロセスを基盤とする本手法では可能であり宇宙開発に必要な耐高温デバイス製作の基盤となりうる。本研究では LS-LPE 成長の表面エッジパターンに対するエッジ効果と高電界印加特性を実験的に検証した。

Abstract

The innovation of semiconductor process is needed to achieve Society 5.0 advanced information society. In this study, to develop the new processes, we researched the local liquid epitaxy on the surface-melted region (LS-LPE) to growth the array of micro-crystal silicide. In typically semiconductor processes, it is difficult that the hybrid structures of Silicon and refractory metal are fabricated because the substrate temperature is elevated to relax the internal stress for thick film deposition. LS-LPE using melting process can fabricate this hybrid structures to develop high temperature resistant devices.

1. 背景

本研究では、シリコン (Si) 表面の局所領域で形成した表面融液 (バルク融点以下の表面数原子層の融液) をエレクトロマイグレーション (電界または電子流の方向へ弱帯電した表面原子が移送される現象) を利用しながら、その Si 表面の狙った位置に特異な突起形状を持つ微小結晶を自己組織的に液相エピタキシャル (エピ) 成長させることを目指した (LS-LPE 成長^{1,2} (Local Surface Liquid Phase Epitaxy)). 表面融液の高電界印加特性の解明を目指すと共に、表面に周期的エッジ構造を持つ Si 基板に対して、規則配列された複数の突起結晶を同時に液相エピ成長させる方法を検討した。

従来の半導体プロセスではレジストの耐熱温度の制限のためにモリブデン (Mo) など高融点シリサイドと Si 微細構造のハイブリッド構造の形成は困難であった。一方、LS-LPE 成長は表面熔融時に高融点金属である Mo を Si 融液が取り込んで高融点シリサイド微細結晶が成長する可能性がある。そこで高融点金属微量蒸着が LS-LPE 成長へ与える効果を解明するために高温表面温度を精密に測定できる放射温度計を新たに設置し研究を進めた。図 1 に本助成により開発した装置を示す。

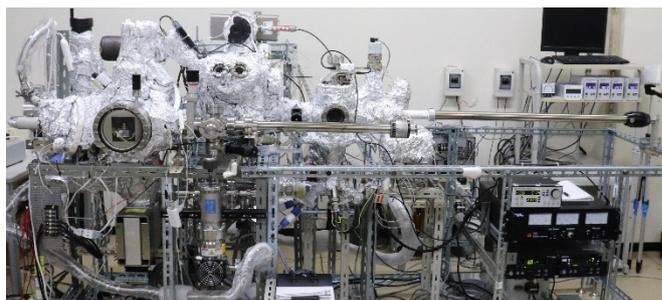


図 1. 本助成の支援を受けて開発した超高真空表面処理装置

2. 結果と考察

(1) 表面エッジパターンにおける LS-LPE 成長

本研究では表面周期的エッジ構造を持つ Si 基板を利用することで、LS-LPE 成長により規則配列された複数の突起結晶を同時に液相エピ成長させる方法を開拓する。Si 表面エッジ構造を通電加熱すると、電流が流込むエッジ部で融点が降下し、電流が流出すエッジ部で融点が上昇することが報告されている (表面エッジ効果³)。申請者はこの効果を利用することを着想した。即ち、エッジ構造が周期的配列した表面を通電加熱することで、低融点エッジ部で局所的に形成した表面融液をエレクトロマイグレーションで移送させ、高融

点エッジ部で液相エピ成長させる．そうすれば，成長領域がナノオーダーで制限されナノ微小突起結晶を集積化できる可能性がある．図 2 に本研究で用いた表面エッジ構造を示す．1 辺 50 μm で高さ 5 μm の正方格子パターンを 100 μm ピッチで Si(111) 表面に形成した．この表面へ鉄 (Fe) またはモリブデン (Mo) を蒸着した後に 1000 $^{\circ}\text{C}$ から 1250 $^{\circ}\text{C}$ で高温通電加熱し LS-LPE 成長を行った．図 3 に Si(111) 正方格子パターンへ Fe を 20 \AA 蒸着後，通電加熱を行い LS-LPE 成長させた結果の SEM 像を示す．図 3(a) では 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱し，(b) では 1250 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱した．加熱時の真空度は 10^{-9} Torr であった．(a)(b) 共に通電電流が流れ込むパターンエッジ部で Si が減少し，電流が流れ出すエッジ部 (矢印赤部) で Si が堆積し高さ 5 μm 程度の突起状の結晶が成長していた．加熱温度が高温になるほどパターンエッジ部に Si が集中し堆積する様子が確認され正方格子パターンにより LS-LPE 成長の成長位置を制御できることを確認できた．周期的に配列した突起の様子を図 4 で示した．

一方，シリサイド結晶を成長させるために蒸着した Fe は表面で確認できなかった．これは Fe の蒸気圧が 10^{-9} Torr では 827 $^{\circ}\text{C}$ なので 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の表面熔融時では Fe は蒸発してしまうためであると考えられる．さらに，Fe の量を増加させて，Fe を 400 \AA 蒸着して同様の条

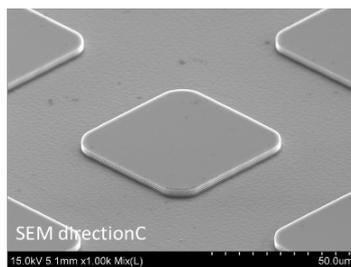


図 2. LS-LPE 成長の表面エッジ効果を検証するために製作した表面正方格子パターン．1 辺 50 μm で高さ 5 μm の正方格子パターンを 100 μm ピッチで Si(111) 表面に形成

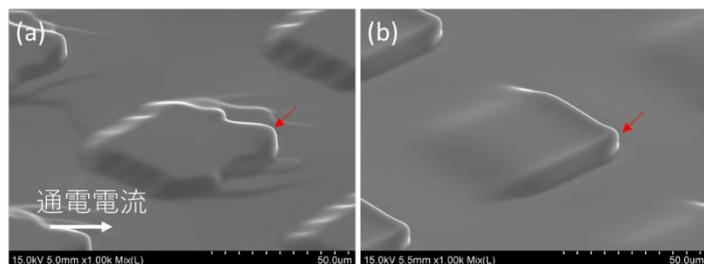


図 3. Si(111) 表面正方格子パターンへ Fe を 20 \AA 蒸着した後に通電加熱により LS-LPE 成長させた．(a) 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱，(b) 1250 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱．

(a) 1200 $^{\circ}\text{C}$ 加熱

(b) 1250 $^{\circ}\text{C}$ 加熱

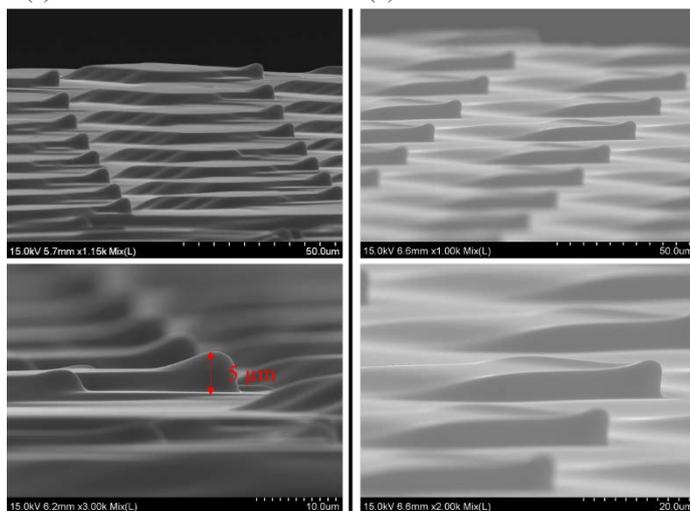


図 4. Si(111) 表面正方格子パターンへ Fe を 20 \AA 蒸着した後に通電加熱により LS-LPE 成長した突起列の SEM 像．(a) 1200 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱，(b) 1250 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間通電加熱．高さ 5 μm 程度の突起列が規則配置できた．

件で LS-LPE 成長させた結果を図 5 に示す。Fe の蒸着量を増加させても図 3 同様に表面に Fe は残らなかったが、表面にテラス構造が広く広がっていた (図 5(a))。さらに図 5(b)では図 3 に対してより Si パターン構造が崩れていた。これらの結果は、表面蒸着原子の量が Si パターン構造の熔融現象に大きく影響し、蒸着金属量をコントロールすることで成長する結晶構造を制御できる可能性を示唆する結果である。また、表面金属原子が Si 表面へ拡散する領域の融点が降下して、金属蒸着量によりその領域の熔融現象が変化した可能性がある。

以上の結果より蒸気圧の高い金属は表面融液形成時に表面より離脱しシリサイド結晶を形成できないことが分かったので、高融点金属である Mo を Si 正方格子パターンへ蒸着し、通電加熱し表面

を熔融させ LS-LPE 成長させて、成長する結晶構造を調べた。図 6 に結晶成長後の SEM 像を示す。Mo を蒸着すると表面が熔融する表面温度が 50°C 程度上昇した。この理由として表面蒸着金属が表面加熱前に Si 表面へ拡散し、極表面部で Mo シリサイドを形成し融点が上昇した可能性が考えられる。Fe 蒸着時も同様なメカニズムで Fe 蒸着量を増加させると多くの Fe 原子が Si 表面内部へ拡散し Si 格子パターンが大きく崩れたと推測できる。また、Mo 蒸着表面では Fe 蒸着とは違い図 6(a)表面に観られるように Mo 粒子が多数存在する。これは Mo の蒸気圧が極めて低いため 10^{-9} Torr の真空下 1300°C 程度で加熱しても表面に残留するためである。図 6 のように表面温度を徐々に上げていくと表面の Mo 粒子はそれぞれ結合し大きくなり、徐々に Mo 粒子の位置も変化する図 6(c)の矢印で示すように突起先端部に集合する。EDX で組成分析するとこの矢印部は Mo シリサイドで形成されていた。

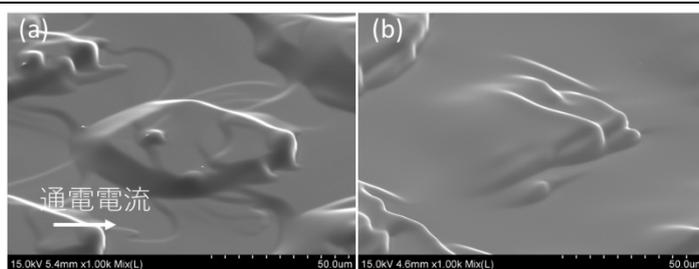


図 5. Si(111)表面正方格子パターンへ Fe を 400 Å 蒸着した後に通電加熱により LS-LPE 成長させた。(a)1200°C で 3 時間通電加熱、(b) 1250°C で 3 時間通電加熱。

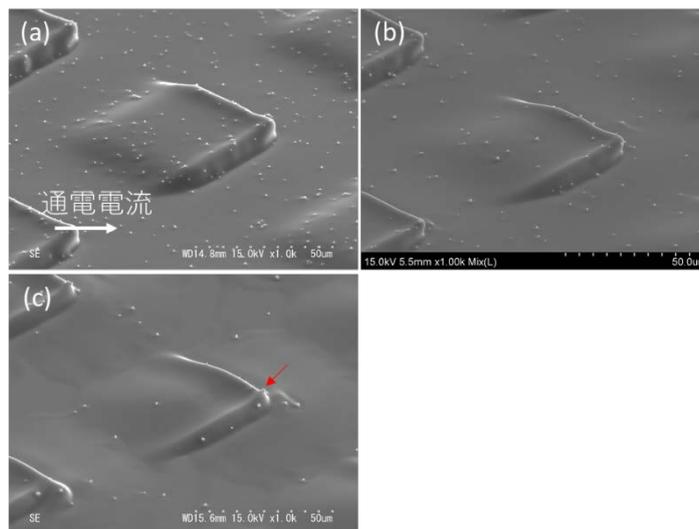


図 6. Si(111)表面正方格子パターンへ Mo を 2 Å 蒸着した後に通電加熱により LS-LPE 成長させた。(a)1250°C で 3 時間通電加熱、(b) 1280°C で 3 時間通電加熱。(c) 1310°C で 3 時間通電加熱。

以上の結果より、Si 表面パターンを通电加熱することで、表面エッジ効果により突起結晶が形成しその先端の狙った位置にシリサイド結晶が形成することを確認できた。

(2) 表面融液の高電界印加特性の評価

Si 融液に金属が微量に混合したシリサイド融液は Si 融液に対して質量や粘度、電荷が異なるために電磁界場に対する応答速度も異なると推測される。また Si(100)表面の方が Si(111)表面よりも原子拡散が活発であるため、電磁界場印加の LS-LPE 成長への影響は基板面方位に依存する可能性がある。本研究では、電界場への LPEM 成長の影響を調べた。

当初、実験では図 1 の超高真空表面処理へ高電圧プローブを設

置して実験を行っていたが、放電事故により装置がダメージを受けたため、急ぎよ、本実験専用の低真空表面処理装置を開発した。本装置は油拡散ポンプによる真空排気機構のため放電事故等のダメージを受けにくい。Si ウェーハ近傍に高電圧印加のための高電圧プローブを設置できるサンプルホルダーも新たに開発した(図 7)。Si ウェーハと高電圧プローブ間の距離は実態顕微鏡下で 10 μm 程度の分解能で調節することができる。

高電圧プローブを Si ウェーハへ 1 mm 程度近づけ -5 kV の電圧を印加し、Si 表面で表面融液を形成すると、高電圧プローブ周辺に表面融液が集積する現象を確認できた。ただし、形成される表面融液の量が高電圧印加時では減少していた。この原因として高電圧プローブを近接するさせることで、Si 表面温度を輻射熱吸収のために低下させたことが原因と推測している。現在、高電圧プローブを通电加熱し Si 表面と同程度の高温状態とする機構の開発を進めており、Si 表面温度を低下させることなく高電界印加を行う予定である。

3. まとめ

本研究ではこれまで申請者が発見し研究を進めてきた LS-LPE 成長に対して、新たに表面エッジ効果による表面溶融現象に着目して表面溶融部の表面空間分布の制御を試みた。その結果、表面正方格子パターンを用いた研究により突起結晶を周期的に形成することに成功した。また、蒸着金属の影響を調べるために Fe と Mo の微量蒸着を行い、表面加熱前に微量金属が Si 表面へ拡散し表面融液の形成温度が変化することも分かった。さらに蒸気圧の低い金属(Mo)を蒸着し LS-LPE 成長させると突起の先端部の狙った位置に Mo シリサ

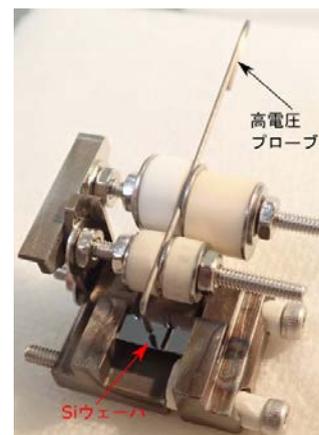


図 7. Si 表面への高電圧印加機構を備えたサンプルホルダー

イド集合し、周期的な高融点シリサイド結晶が形成することも明らかにできた。本研究の成果は、正方格子パターンの高さをより高くし表面融液の量を増やすことで、よりアスペクト比の大きい表面結晶を周期的に形成できることを示唆し今後も研究を続けていきたい。

4. 謝辞

本研究は住友電工グループ社会貢献基金の研究助成を受けて実施しました。ご支援に感謝致します。

5. 引用文献

[1] T. Nishimura and M. Tomitori, Microanalysis of silicon protrusions with a titanium cap formed via surface melting and solidification under applied tensile stress, Japanese Journal of Applied Physics, 58(2), 025501-1-025501-7, 2019 年.

[2] T. Nishimura and M. Tomitori, Local protrusions formed on Si(111) surface by surface melting and solidification under applied tensile stress, APPLIED PHYSICS LETTERS, 109(12), 121601-1-121601-4, 2016 年.

[3] M. Degawa, H.Minoda, Y.Tanishiro and K.Yagi, Direct-current-induced drift direction of silicon adatoms on Si(111)-(1×1) surfaces, Surface Science 461,L528–L536, 2000 年.

6. 本助成に関わる成果物

論文発表

T. Nishimura and M. Tomitori, Silicon protrusions with caps containing precipitates of iron silicides fabricated via liquid phase epitaxy under a temperature distribution with a local maximum caused by applied tensile stress, Japanese Journal of Applied Physics, 59, 085501-1-085501-9, 2020 年.