

DB  
1399 (FG)  
1497

Si系複合材料のナノ領域での解析と設計  
-TEMによる構造・成長・物性の解析-

若山 裕

寄贈  
若山裕氏

99006262

## 目次

第1章 序論	----2
第2章 本論	----9
2-1 Si/NiSi <sub>2</sub> 界面近傍での格子歪と電子状態の解析	----9
2-1-1 収束電子線回折法による格子歪の測定	----9
2-1-2 電子エネルギー損失分光法による電子状態の測定	---28
2-1-3 密度汎関数法による解析	---29
2-1-4 電子状態の空間分布	---33
2-1-5 結言	---37
2-2 突起状Si/Auナノ複合体の作製	---39
2-2-1 突起状Si/Auナノ複合体のTEM解析 -構造と組成-	---39
2-2-2 突起状ナノ複合体の生成機構 -表面液滴エピタキシャル成長-	---44
2-2-3 突起状ナノ複合体の格子像解析	---51
2-2-4 結言	---58
2-3 SiO <sub>2</sub> マトリクス中でのSi微粒子成長機構	---59
2-3-1 SiO <sub>2</sub> 膜で挟まれたa-Si薄膜の結晶成長	---59
2-3-2 a-SiO <sub>x</sub> (x<2) マトリクス中でのSi微粒子の成長機構	---64
2-3-3 a-SiO <sub>x</sub> (x<2) マトリクス中で成長したSi微粒子の格子像解析	---73
2-3-4 結言	---77
第3章 結論	---78
参考文献	---79
謝辞	---83

# Si系複合材料のナノ領域での解析と設計

## -TEMによる構造・成長・物性の解析-

### 第1章 序論

半導体デバイスの発展が永年にわたって進められた結果、これまでに大規模集積回路(ULSI: ultra large scale integration)の高集積密度化が著しく高められてきた。近年中に1ギガビットのチップが開発されると予想されている。この発展を支えてきた要素技術のひとつに微細加工技術の発展があげられる。すなわちシリコン基板上に金属薄膜や絶縁膜といった異種材料を如何に微細にパターニングして素子要素を構築していくか、その加工技術の向上によりこれまで半導体デバイスの集積密度が高められてきたといえる。現在では電子線, X線, レーザー光あるいはイオンビームといった様々な技術を用いたリソグラフィ技術の向上によって0.1 $\mu\text{m}$ オーダーでの微細加工が達成されつつある<sup>1)3)</sup>。

一方, 微細領域での加工技術が進歩し, デバイスサイズが微細化するにつれてその「微細化」がまた新たな別の問題を顕在化させることもある。例えばAlが半導体デバイスの電極材料として用いられた場合, Siとの合金層形成が問題視された。これはAlはSiと比較的低温で拡散層を形成するため, Alの拡散距離がデバイスサイズ(例えばSi基板中のp-n接合界面)を超えて不具合を引き起こすといったことである<sup>4)</sup>。このため現在はAlなどのSiと拡散・固溶する金属に変わり, TiSi<sub>2</sub>やCoSi<sub>2</sub>といった金属シリサイド材料が有力な電極・配線材料の候補として活発に研究が進められている<sup>5)</sup>。これらの材料は熱的にも安定, 組成的にも均一な薄膜を得ることができ, かつシート抵抗値の低い電極を形成できることで有望視されている。

また, エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーション<sup>6)</sup>などの現象により電極配線にボイドが発生し断線に至るといった問題がある。これもまたデバイスサイズがサブミクロン領域に到達したことで新たに顕在化してきた現象である。これらの問題解決のためには, 半導体と金属が接する異種材料界面でいかなる現象が起きているかを構造, 物性両面から原子レベルの微細領域で理解することが要求されつつある。

同様に半導体デバイスの微細化に伴う問題のひとつとして, 結晶格子の歪があげられる。半導体デバイスは電極材料として金属, あるいは前述の金属シリサイドのほかゲート絶縁膜等に酸化膜や窒化膜等の絶縁体が用いられている。こうした異種材料を組み合わせることによって電子物性を制御し機能性を発現している。ただし電極やゲート絶縁膜を形成させるためにはしばしば高温での熱処理を必要とする。例えばSi基板上に成膜されたTi薄膜から, 加熱処理によりTiSi<sub>2</sub>を得るためには600-700 $^{\circ}\text{C}$ の高温処理が必要とされている。こうして得られた異種材料界面では, 熱膨張係数や格子定数,

弾性定数といった両材料の物性値の差から残留応力が発生し結晶格子に歪が生じる。さらに、異種材料界面近傍での格子歪は単にこれら各材料固有の物性値だけではなく、材料の形状によっても大きく影響を受けることが有限要素法等の計算結果から予測されており<sup>7)</sup>、実際の3次元での歪分布の理解をより複雑にしている。

この格子歪は異種材料間の反応に大きく影響を与えることがある。金属材料間の圧接技術では、高温下で両材料間に圧力を加え原子の拡散を促進することにより、強固な接合体を形成している。これはStress enhanced diffusionとして知られている現象を積極的に利用した例である。

しかし半導体デバイスの場合には格子歪は不利にはたらく場合が多い。その一例としてTiSi<sub>2</sub>のC49-C54相転移への歪の影響が挙げられる。シート抵抗値が低いとされるTiSi<sub>2</sub>はC54相といわれる斜方晶相であるが、この相を得るためのC49-C54相転移熱処理温度は初期のTi膜の膜厚や線幅に大きく依存する<sup>8)</sup>。線幅や膜厚を減少させると相転移温度は上昇するため、デバイスの微細化を実現するためにはより高温での熱処理過程を必要とすることになる。これはC49相からC54相に相転移する時体積減少を伴うためTiSi<sub>2</sub>薄膜側に引張応力、Si基板側に圧縮応力がはたらくことによる。特にTiSi<sub>2</sub>薄膜がより薄く、細くなると体積効果によりTiSi<sub>2</sub>薄膜側に応力集中が起こり、その結果相転移が抑制されていると推測されている。これは格子歪が関与する問題の中でも、半導体デバイスの微細化に伴って引き起こされた典型例といえる。

また、同様のStress enhanced diffusionとして懸念される問題として、半導体中に添加されている不純物(ドーパント)の再分布がある<sup>9)</sup>。これはデバイス作製行程(あるいはデバイス動作中)で、Si/金属あるいはSi/絶縁膜界面近傍に生じた残留応力が半導体基板中のドーパントの拡散を促し、デバイス動作に不具合を発生させるといった問題である。

このように格子歪は様々な形で界面反応や物性へ影響を与えるわけであるが、その中で最も基本的なものはバンド構造への影響と考えられる。格子が歪み結晶の周期性が変化するのであるからバンド構造が変化して、その結果電子物性に影響するのは当然のことである。特に正孔・電子の易動度や寿命などの直接的なデバイス特性に影響が及ぶため、界面近傍の歪場を把握することが重要課題となってきた。特にデバイスサイズがサブミクロンオーダーとなったため、極微細領域での歪場を実測し、その電子状態へ与える影響を調べる必要がある。

このように微細化に伴う問題を解決し、さらに半導体デバイスの高集積密度化を実現していくためには、微細領域での解析技術の確立が必要不可欠となってきた。特に0.1 $\mu$ mオーダーといったごく微細な領域での物性を評価するための、高空間分解能解析技術が必要とされている。この空間分解能を追求した材料解析が本論文の第一の目的である。具体的には、Siが異種材料と接したとき界面近傍にどのような歪場が生じ、

それが電子の状態に対していかなる影響を及ぼすかを理解することを目的とする。

ところでリソグラフィ技術等の発展により微細加工が実現されてきた一方で、0.1  $\mu\text{m}$ 以下へのさらなる微細化のためには、従来の加工技術では限界に近づきつつある。従来技術のbreak throughのためには前項の材料解析技術の確立に加え、新規な材料設計技術の探索もまた必要とされているわけである。そこでこれまでとは違ったナノ領域での材料構築技術を検討する必要がある。特に従来の技術はバルク基板上の薄膜を如何に細かくパターンニングしていくか、といった観点から検討されてきたわけであるが、ここでは逆に、細かい材料を如何に組み立てていくか、といった観点から考えていく。

その最も有望な手法のひとつとして走査型プローブ顕微鏡（走査型トンネル顕微鏡および原子間力顕微鏡を含む）を利用した原子操作があげられる<sup>10)-13)</sup>。これらは通常表面構造を調べるための探針を加工用の道具として用いるため、基板表面に（あるいは基板表面から）原子を1個から数個単位で正確に配置でき、究極の微細加工技術として期待されている。

次に原子数が数100個から数1000個のナノスケールの超微粒子（あるいはクラスター）を利用した技術を考えてみる。その例として、自己組織化過程による材料設計法<sup>14)-17)</sup>が近年注目を集めている。これは主に化合物半導体を取り扱い、特定の薄膜成長モードを利用して基板上にナノスケールの材料を作り出そうとするものである。例えばInP基板上にInAsを蒸着した場合<sup>18)</sup>、InAsは二次元に広がった薄膜を形成せずに島状に成長する。これはVolmer-Weberモードといわれる成長モードで、InP/InAs界面エネルギーよりもInP、InAsのそれぞれの表面エネルギーが比較的低いため自発的に島状成長となる。疎水的な表面に水をたらしたとき、水は濡れずに水滴状になるのと同じ原理である。この成長モードでは蒸着時の基板温度や蒸着速度を変えることによって島状半導体のサイズをある程度制御可能である。この成長モードを利用する事により、従来の加工技術では達成できなかったナノスケールの材料を構築し、量子サイズ効果の発現を可能としている。ここでは何ら外的な材料加工を施すことなく、自発的にナノ構造を形成するため「自己組織化(self-assemblyあるいはself-organization)」過程といわれている。

この化合物半導体の自己組織化過程は、あくまでも半導体材料間の設計技術であるが、上述したように半導体デバイスは金属や絶縁体等の異種材料と組み合わせることによってその機能性を発現する。そこで異種材料接合界面をナノスケールで構築する技術を検討することも重要となってくる。その顕著な例として単一電子素子の作製手法があげられる。単一電子素子は量子サイズ効果を利用した素子で、10nmサイズの材料設計技術が要求されている。従来のパターンニング技術の延長<sup>19)</sup>ではここまでの微細加工が達成できず、作製された素子サイズは0.1 $\mu\text{m}$ オーダーで、その結果ヘリウム温

度(～4K)程度でしか素子動作しない。これはこの程度の素子サイズでは電子エネルギー準位の離散化が不十分で、極低温に保持しないと熱的ゆらぎのため電子が特定のエネルギー準位に留まっていることができないためである。これに対して上述した走査型プローブ顕微鏡を利用した素子設計<sup>20)</sup>も活発に検討されている。これでは原子レベルでの素子設計が可能であるため室温で動作する単一電子素子が作られている。しかしこの手法では原子単位で操作するため、ひとつの素子を作るのに莫大な時間が必要で(5nm四方の量子ドットを作るためには数1000個の原子操作が必要)、決して現実的な手法とはいえない。

そこで従来からのマクロな材料をパターンニングする手法と走査型プローブ顕微鏡での原子レベルでの操作手法の中間領域、いわゆるメゾスコピックな領域での設計方法の探索を本論文の第二の目的とする。具体的にはナノスケールで金属/半導体接合界面を形成することを目的として、バルク表面におけるSi/金属微粒子間の反応機構を検討する。

ここまでは半導体デバイスの微細化に伴う問題解決手法として、解析技術の確立と設計技術の検討の必要性を述べてきた。またその一方で半導体材料を微細化することによって新規な物性の発現が引き起こされることもある。いわゆる量子サイズ効果である。ナノスケールでの材料設計技術の探索は、単に半導体デバイスの高集積密度化よりもむしろ新規機能性を持った量子サイズ素子を目指したものが多い。前述した島状InAsの成長や単一電子素子の作製もその一例である。特に最近ではシリコンをナノスケールの領域まで微細化していくとフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)の発光効率が著しく増加することが見いだされた<sup>21-23)</sup>。これは「シリコンは光らない。発光素子が作りたければ化合物半導体が必要」といったこれまでの考え方を大きく変えさせた発見である。工業的にも最も多く取り扱われ、製造・加工方法が熟知されているシリコンで発光素子が作られる事は非常に大きな意味を持っている。

またこれは応用面からだけではなく、本来は間接遷移型であるにもかかわらずなぜSiからの発光が起きるのかといった基礎的物性研究の面からも多くの注目を集めている。発光機構に関する研究がこの数年間で多くなされた結果、そのメカニズムが徐々に解明されつつある<sup>24)-26)</sup>。そのなかでSi微粒子単独では発光せずに、その表面を酸化膜で被覆することが発光現象の一因とされている。つまり、ここでもSiを異種材料と複合化することによって機能性が発現されているわけである。Si微粒子/酸化膜複合材料をナノスケールで如何に組み立てるか、従来とは異なる設計・制御・解析技術の確立が重要課題となっている。

これまで陽極化成法によるポーラスシリコンの作製<sup>27)</sup>をはじめ、気相(レーザーアブレーション法やプラズマCVD法等)<sup>28), 29)</sup>あるいは固相(薄膜中へのSiイオン注入法等)<sup>30), 31)</sup>からのSi微粒子形成方法は様々に試みられている。前述したとおり、これらの手法で作

られたSi微粒子に関して光物性は精力的に研究されているが、しかしSi微粒子の成長機構や制御、欠陥や形状等の結晶性といった微粒子自体の基礎的構造評価は決して充分とはいえない。Si微粒子の発光の発現機構を理解し、さらに光物性制御を実現するためにはナノスケールでのSi微粒子の構造解析と制御手法の検討が必要不可欠となってくる。

生成手法について言えば、Si微粒子を酸化膜で被うことが発光の必須条件であることから、SiO<sub>2</sub>マトリクス中でSiの微結晶を成長させることが最も有効な手法の一つと考えられる。つまり出発材料をSiとするのではなくSiO<sub>2</sub>とし、その中に如何にナノスケールのSi微粒子を分散させるかといった観点から検討を進めるところになる。そこで、本論文の第三の目的として、SiO<sub>2</sub>マトリクス中でのSi微粒子の成長機構とその制御手法を検討する。これまでにSi単独の結晶成長に関する研究は多くなされてきた(例えばCZ法でのSiインゴット成長やアモルファスSiの熱処理による結晶化)。これに対して、ここではSiO<sub>2</sub>マトリクス中での成長を考察することになる。つまりSi/SiO<sub>2</sub>界面の影響を考慮しながらSi微粒子の生成・成長・制御を検討していくことになる。さらに原子レベルでの構造、すなわちナノ粒子中に含まれる結晶欠陥や粒子の形状を解析することも併せて重要課題とする。

以上をまとめると、Siと異種材料を組み合わせた複合材料のナノ領域での解析および設計手法を検討することを本論文の目的とする。具体的には以下の三点となる。

- (1) Si/異種材料界面近傍での高空間分解能の解析技術の検討。その最も重要なケースとして歪場が与える電子状態への影響を、Si/NiSi<sub>2</sub>界面の場合で解析する。
- (2) Si/異種材料界面の微細領域での設計技術の検討。ここでは特に自己組織化過程を利用してSi/Auヘテロ接合界面をナノスケールで構築する。
- (3) Si/異種材料界面を考慮した結晶成長の解析と制御方法の検討。量子サイズ効果を理解する基礎的知見を得るためにSiO<sub>2</sub>マトリクス中でのSi微粒子の成長と構造を考察する。

この中で(1)と(2)は従来のデバイスの微細化より発生した課題を、解析技術の確立と設計技術の探索の両面から検討するものになる。また、(1)は解析的なテーマであるのに対して(2)と(3)は新規な材料設計の検討になる。(1)と(3)はSiのナノ構造が与える物性への影響を考察する。具体的には(1)の場合は格子歪が与える電子物性への影響、(3)の場合は微粒子構造と光物性の関係となる。

分析手法としては、ナノ領域での構造および物性解析に最も有効な透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いることとする。材料の格子歪、電子状態、組成そして構造をナノレベルで理解することの必要性をこれまで述べてきた。そ

のためには直接見たい構造を高い分解能で観察して、知りたい情報を知りたい位置から得ることが必要不可欠である。その点透過型電子顕微鏡では各種分析手法と組み合わせることによって、構造観察ばかりでなく正確な格子定数(収束電子線回折法)<sup>32)</sup>や組成(エネルギー分散型X線分光法)<sup>33)</sup>、電子状態(電子線エネルギー損失分光法)<sup>34)</sup>に関する情報を高い空間分解能で得ることが可能である。

例えば格子歪の評価に関してはX線回折法<sup>35)</sup>(X-Ray Diffraction: XRD)やラマン分光法<sup>36)</sup>が一般には用いられている。確かにX線回折法については二結晶法といった手法で正確な格子定数の測定が可能ではある。しかしX線は種々の材料に対して1よりわずかに小さい屈折率を持つため、光学レンズの作製が困難なため、微細領域での歪測定は難しい。また顕微ラマン分光法についてもレーザー光をプローブとして用いているため、その波長から空間分解能が規定される(約1 $\mu$ m程度)。電子状態を解析する手法でもX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)や紫外線光電子分光法(Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy: UPS)といった手法が多く用いられているが、これらも同様な理由から空間分解能に限界がある。例えば最新のマイクロXPSといわれる装置でも10 $\mu$ m程度が限界である。

やはりナノスケールの材料を取り扱うためには、解析手法のプローブを電子線とすることが必要となってくる。特に近年、透過型電子顕微鏡の性能は著しく進歩してきた。その最も顕著な例としては電子線源が電界放射型(Field-Emission)の透過型電子顕微鏡(FE-TEM)が開発されたことがあげられる。従来のLaB<sub>6</sub>電子線源と比較して輝度で約3桁の上昇が達成され、また電子線のエネルギー幅が0.1eVオーダーまでに向上した。また電子線を1nm程度まで収束できるようになったのも電子線源が電界放射型になったことの特徴のひとつである。特にエネルギー幅が減少したことは色収差の減少につながり点分解能の向上が達成されたと同時に、電子状態の詳細な分析も可能とした。本研究でも電子エネルギー損失分光法に用いている。また、エネルギーフィルターや画像処理システムと組み合わせることにより1nmオーダーの分解能で組成の空間分布が解析可能となってきた<sup>37),38)</sup>。

従来のLaB<sub>6</sub>電子線源を用いた透過型電子顕微鏡においてもレンズ系の性能向上により点分解能0.2nm以下の格子像観察は容易になっている。本研究でもSi/Au複合体やSi微粒子の原子レベルでの構造解析に応用した。これにより結晶格子の面間隔や結晶方位といった原子レベルの構造に関する情報を得ることができ、特にナノ結晶の成長初期課程を考察するのに有用である。

以上のように透過型電子顕微鏡は構造、組成、電子状態をナノスケールで解析する最も有効な手段といえる。その中で、本研究では格子歪の測定は収束電子線回折法(Convergent Beam Electron Diffraction: CBED)を用いて実施した。これは電子線を10nmオーダーに収束させて得られる回折パターン(以下CBEDパターン)から結晶構造を調べ



る電子線回折法の一つである。特にCBEDパターン内に観察されるHOLZ(Higher Order Laue Zone)ラインの位置は0.01%の格子定数の変化に対して敏感に変化するため<sup>39)</sup>、精密かつ局所構造の格子歪解析に適している。組成分析も同様に透過型電子顕微鏡に取り付けられたエネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX)を用い、ナノオーダーまで収束させた電子ビームにより局所領域で測定した。電子状態の解析には電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)を用いた。特に従来では見知できなかったわずかな電子状態の変化を評価するため、高いエネルギー分解能が要求される。そこでここでは前述した電界放射型透過型電子顕微鏡を用いることとした。

さらにこれらの実験手法から得られた結果を、より正確に理解するために計算シミュレーションによる解析を併用した。近年のコンピューターの発展に伴い、各研究室レベルで高性能のワークステーションが利用可能となってきた。その結果、第一原理計算やモンテカルロ法等の様々な計算手法が開発されて、実験のみではなく理論的計算からも物質の本質を理解しようとする傾向が強くなっている。また、実験的解析手法の性能が向上すると同時に、複雑な結果を詳細に理解するためには計算からの解析を併用することが必要不可欠なものとなってきた。本研究に関する例として電子エネルギー損失分光法の解析が挙げられる。従来の透過型電子顕微鏡による電子エネルギー損失分光法では、エネルギー分解能が不十分だったため得られたスペクトルからは組成を知ることしかできなかった。それに対して電界放射型透過型電子顕微鏡の出現によりEELSスペクトルの形状変化やエネルギーシフトも検知できるようになってきた。これには電子状態密度の変化に対する情報が含まれているわけだが、それを理解するためには計算シミュレーションによる解析が必要となってくる。そこで本研究では密度汎関数法(Density Functional Theory: DFT)でシリコン電子の軌道エネルギーを計算し、EELSスペクトルに見られた変化を解析した<sup>40)</sup>。このほかCBEDパターンの解析には運動学的電子線回折理論に基づいたプログラム<sup>41)</sup>を、高分解能TEM像の解釈にはマルチスライス法に基づいたプログラム<sup>42)</sup>をそれぞれ用いた。

## 第2章 本論

### 2-1 Si/NiSi<sub>2</sub>界面近傍での格子歪と電子状態の解析

#### 2-1-1 収束電子線回折法による格子歪の測定

先ず始めに微細領域での解析技術を検討する。ここでいう微細領域とは0.1 $\mu\text{m}$ オーダー、すなわちサブミクロン領域を示す。特にこの領域の異種材料界面近傍における格子歪が与える電子状態への影響を解析するところが重要であることを前章で述べた。ただし、実際にサブミクロン領域で格子歪の空間分布を実測するためには、解析に用いるプローブ径は10nmオーダーとする必要がある。この要求に対応できるのは収束電子線回折法しかない。

ここで収束電子線回折法の原理を簡単に説明する。通常の電子線回折法ではまず試料に対して電子線を平行に照射する。次に、ブラッグ条件を満たす結晶格子面から回折されてきた電子線を、対物レンズで収束させて後焦点面にスポット状の回折パターンを結像する。試料が多結晶体であればスポットが連続的につながったリング状の回折パターンが形成される。これに対して、収束電子線回折法では電子線を収束させて試料に照射することになる。これは試料上側に収束レンズを付加することによって達成される。このとき照射系および結像系の光学系を通常の電子線回折の場合のまま変えずにおくと、後焦点面には広がりを持ったディスク状のパターンが結像されることになる(図1参照)。この「電子線を収束させて照射する」ということは、別の言い方をすると試料に対して様々な角度から電子線を照射することと同様になる。この電子線の中に、ある特定の結晶格子面(h, k, l)に対してちょうどブラッグ条件を満たす角度を持った電子群が含まれると、その電子群のみが他の電子よりも強く反射されることになる(図2参照)。その結果この電子群は反射ディスクの中に明線として現れ、またその「影」が透過ディスクの中に暗線として観察される。スポット状の回折斑点は0次のラウエゾーンからの回折であるのに対して、明線として観察される回折線は高次のラウエゾーンからの回折であるため、これらをHOLZ(Higher Order Laue Zone)ラインと呼ぶ。HOLZラインは透過ディスクの中に数本観察され、CBEDパターンといわれる幾何学的な模様を形成する。この幾何学的パターンは結晶構造を反映するため、結晶の対称性(結晶群)を決定する手法としても使われる<sup>43)・45)</sup>。またHOLZラインは高次からの反射であるため、格子定数の変化に対してその位置が敏感に変化する。このため通常の電子線回折、つまり0次のスポット状回折点を利用した通常の格子定数測定と比較して精度が高く、0.01%オーダーの精密な格子定数の測定が可能である<sup>39)</sup>。一例として図3にSi<111>方向から得られたCBEDパターンを示す。上図は全体像、下図はその

中央部を拡大した像になる。電子顕微鏡はJEOL-2010を用いて、電子線の加速電圧は100kV、電子線のスポット径は25nmまで収束させている。通常この電子顕微鏡は加速電圧200kVで使用するが、加速電圧を低く電子線の波長を長くすると一般にエヴァルト球の半径が小さくなるためHOLZラインが観察されやすくなる。そこで本実験でも加速電圧を100kVとした（実際には各材料の結晶構造に応じて最適な加速電圧を選択することになる）。ここで見られるように、結晶の対称性を反映して3回対称性のCBEDパターンが透過ディスクの中に観察できる。

ここではSi/NiSi<sub>2</sub>界面を研究対象として取り扱った。このNiSi<sub>2</sub>も電極・配線の候補材料として、これまで多くの研究がなされてきている。またNiSi<sub>2</sub>はunit cellの格子定数が約0.543nmとSiのそれとほぼ一致することから、Si基板に対して同一の結晶方位関係を持ったエピタキシャル成長することが知られている<sup>46),47)</sup>。そのため界面は原子レベルで平坦でかつ結晶方位がよく規定された、つまり比較的低指数の結晶面どおしが接した界面を得ることができる。その結果、界面の方位に対する残留応力の方向、すなわち垂直応力や剪断応力の方向が各界面でそれぞれ明確に決定できるため、本研究の目的に適した材料系と言える。そこでSi基板上に数ミクロンのNiSi<sub>2</sub>を島状成長させた試料を、パターンニングされたSi/金属接合界面の簡単なモデルケースと見なして、この界面近傍での歪と電子状態の関係を調べることにした。

わずかな格子の歪を正確に評価するため、Si基板はドーパント(不純物)が添加されていないnon-doped基板を用いた。このSi基板上に超高真空中(1x10<sup>-8</sup>Pa)で膜厚10nm相当分のNiをMBE法で蒸着した。Si基板は以下のようないわゆる白木法で洗浄し、超高真空中で清浄な表面を得た。すなわち有機洗浄後に極薄膜の酸化膜を塩酸混合液で形成、その後超真空中で高温加熱(950℃, 20分間)し酸化膜を蒸発させて基板表面を清浄化させた。シリコン基板表面の結晶面方位は(111)面と(001)面の2種類を用いた。通常、Ni薄膜/Si基板の界面反応では熱処理温度に応じて順次低温側からNi<sub>2</sub>Si, NiSi, NiSi<sub>2</sub>の3つの相が形成される。ただし本実験のように、Ni蒸着時にSi基板温度を800℃に保持した場合には、蒸着と同時に数μm程度の大きさを持ち、互いに孤立したNiSi<sub>2</sub>が島状に成長する。これは基板温度を高温に保つことによって、基板表面上に飛来したNi原子の表面拡散が促進され島状成長核を形成すると同時に、Siとの反応が進みNiSi<sub>2</sub>が成長するためである。成長核に到達したNi原子はSi基板内部に拡散し、矩型のNiSi<sub>2</sub>を基板内部に形成していく。図4に両Si基板内部に成長したNiSi<sub>2</sub>試料の模式図を示す。島状NiSi<sub>2</sub>を形成する際には、SiとNiSi<sub>2</sub>の界面はいずれも低指数面どおしが面したエピタキシャル界面を形成している。Si(111)面上に形成された島状NiSi<sub>2</sub>はいずれもその周囲(側面および底面)が{111}[111]NiSi<sub>2</sub>//{111}[111]Siの結晶方位関係になっていることが確認されている。以後これを試料Aと記す。Si(001)面上に成長した島状NiSi<sub>2</sub>は、底面が{001}[001]NiSi<sub>2</sub>//{001}[001]Siとなっている以外、NiSi<sub>2</sub>側面は試料Aの場合と同様の

方位関係を持った界面となっている。以後これを試料Bと記す。

このような形状をしたNiSi<sub>2</sub>が成長することによって、その周辺部のSi基板にいかなる格子歪が誘起されるかをCBED法にて測定した。測定点は試料Aの場合、図5(a)に示したA点からF点までとして、Si基板に対して<111>方向、つまり表面に対して垂直方向から測定した。いずれの場合も島状NiSi<sub>2</sub>の端部から約0.2μmの距離で測定した。この測定のために試料は0.1μm-0.2μmの膜厚に薄片化する必要がある。このためSi基板の裏面から機械研磨およびイオン研磨を施した。試料BについてはNiSi<sub>2</sub>の周辺部での歪分布を調べるため、図5(b)に示したG点からK点においてCBEDパターンを測定した。いずれも断面<210>方向から界面から0.1μmの位置におけるCBEDパターンを測定した。この場合も0.1μm-0.2μmの膜厚に薄片化している。このとき薄片化することによって歪が再分布することが予想される。本手法ではあくまでも薄片化後の歪量を測定することになり、その絶対値は試料調製前の値とは差異を含むことになるが、空間分布の定量的挙動には薄片化の影響がないことが知られている<sup>39)</sup>。

まずはC, B, Aの3点におけるSi<111>のCBEDパターンを図6(a), (b), (c)に、またそれぞれのパターンのイラストを図6(d), (e), (f)に示す<sup>40)</sup>。各パターンの変化を明確にするために中央部を拡大している。各イラストの影部(a, a', b, b', T)を比較するとそれぞれの変化が理解しやすい。図3に示した無歪の3回対称性のCBEDパターンと比較してその対称性が低下しており、NiSi<sub>2</sub>近傍ではSiの結晶の対称性がくずれていることを示している。

まずはこれらの中でB点でのCBEDパターンについて解析する(図6(b), (e)参照)。詳細に観察すると、ここでのパターンはm-m'を対称軸とした左右対称の鏡面对称性に変化していることがわかる。また、この鏡面对称軸m-m'はSi/NiSi<sub>2</sub>界面と垂直な<112>方向と一致する。この対称性の変化を説明するため、運動学的電子線回折理論<sup>41)</sup>に基づいて計算したCBEDパターンと比較検討してみる。このときの計算はこの界面における各主応力に対してCBEDパターンがいかなる変化を示すかを調べることから始める。この界面においては主応力は<111>, <112>および<110>の3方向にはたらくことになるが、測定のために試料は薄片化しているため、<111>方向の応力成分は無視できると仮定し、残りの<112>, <110>方向の応力成分について検討する。以後それぞれσ<112>, σ<110>と表すとこととする。これらの方向にそれぞれ引張および圧縮応力がはたらいた場合のCBEDシミュレーションパターンを図7(a), (b)に示す。図7(a)中に示したL<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>の比L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>の変化を見ると、無歪の場合では対称性が保たれているためL<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>=1であるのに対し、図7(a)ではL<sub>1</sub>/L<sub>2</sub><1となっている。これは図6(b)に示した実測パターンと同じ傾向を示しており、B点には<112>方向に圧縮応力がはたらくていることを示している。この比L<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>をfitting parameterとして後述するように定量的解析を進めることにする。ところが中央部の3角形(Tで示している)の相対的大きさをみると無歪の場

合と比較して小さくなっていることがわかる。これは実測パターンとは逆の傾向となっており、圧縮応力 $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$ の一成分のみでは実験結果を説明できない。

これに対して、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向の引張歪に対す計算パターン(図7(b))は3回対称性を保ちながら中央部三角形Tの相対的大きさが大きくなっている。これは実測パターンと同様の挙動を示している。ここでのTの相対的大きさの変化は、図中L3とL4の比L3/L4が大きくなっていることで現すことができる。そこでL3/L4を第二のfitting parameterとする。これらの結果よりB点には圧縮応力 $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$ と引張応力 $\sigma_{\langle \bar{1}10 \rangle}$ の両応力がはたらいっていると結論できる。

次に各応力によって各結晶格子面にどれほどの歪が生じるかを、定量的に考察する。その一例として $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$ の場合を取り上げる。まず(11 $\bar{2}$ )格子面の歪量(以後、 $\Delta d(11\bar{2})$ と書き示す)とfitting parameter L1/L2の変化量との関係を示した補正ラインを計算パターンから求める。これを図8に示す。ここで圧縮歪のときにはL1/L2<1, 引張歪のときにはL1/L2>1となることを表している。B点での実測CBEDパターンでは、L1/L2=0.45であるから $\Delta d(11\bar{2})=-1.17\%$ と見積もることができる。

同様に $\Delta d(\bar{1}10)$ とL3/L4の関係を示す補正ラインを計算から求めて、実験結果と照らし合わせることになる。その結果B点では $\Delta d(\bar{1}10)=+2.49\%$ の引張歪がかかっていることがわかった。これらの結果から各結晶格子定数(軸長a, b, c, および軸角度 $\alpha, \beta, \gamma$ )は $a=b=0.5513\text{nm}$ ,  $c=0.5348\text{nm}$ ,  $\alpha=\beta=90.54^\circ$ ,  $\gamma=88.41^\circ$ と求めることができる。これら6つの格子定数は後述する電子エネルギー準位の計算に必要である。そのため各応力成分から座標変換によって6つの結晶格子を求めたが、その詳細な計算方法は本節末に記述してある。

以上のようにB点におけるCBEDパターンの歪みは主応力の重ね合わせの結果として解釈できた。しかしながらAおよびC点でのCBEDパターンは図6(c), (a)を見てわかるように何ら対称性を示しておらず、主応力だけからではこの変化は解釈できない。そこで第三の応力成分が働いていると仮定して解析する必要がある。ここでは図7で示したL5, L6の変化に着目する。 $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$ ,  $\sigma_{\langle \bar{1}10 \rangle}$ のいずれが働いた場合でもL5/L6=1は変わらないが、A, C点ではそれぞれL5/L6>1, L5/L6<1となっている。L1/L2の変化から $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向の応力を求めたのと同様に考えて、ここではA点では $\langle \bar{1}21 \rangle$ 方向, C点では $\langle \bar{2}11 \rangle$ 方向にそれぞれ引張歪がかかっているとすると実測されたCBEDパターンの変化をうまく説明できる。L1/L2, L3/L4およびL5/L6をfittingさせて計算したパターンを図9(a), (b), (c)に示す。いずれも実験結果とよい一致を示している。一例としてC点での各結晶面の歪量を求めると $\Delta d(11\bar{2})=-0.69\%$ ,  $\Delta d(\bar{1}10)=+0.65\%$ ,  $\Delta d(\bar{2}11)=+0.64\%$ となる。

以上のようにしてA, B, C各測定点における応力の方向と歪の量を定量的に求めた。これらを模式的に図10に示す。各測定点での矢印はそれぞれの応力成分の方向を示している( $\rightarrow \bullet \leftarrow$ は圧縮応力,  $\leftarrow \bullet \rightarrow$ は引張応力を現す)。ここでわかる通り、B点を中心

に左(C点), 右(A点)対称に歪がかかっており, Si基板中に誘起される格子歪はNiSi<sub>2</sub>の形状あるいは結晶方位に大きく依存していることを示唆している。

同様の解析手続きでF, E, D点における格子歪の分布を求めた。図11(a), (b)にはそれぞれ各測定点で実測されたCBEDパターンとL<sub>1</sub>/L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>/L<sub>4</sub>, L<sub>5</sub>/L<sub>6</sub>を実験結果とfittingさせた後の計算パターンを示す。さらに図12(a), (b)には各応力成分の模式図および各歪量の実測値を示す。ここでは主応力成分である圧縮 $\sigma_{\langle\bar{1}2\bar{1}\rangle}$ と引張 $\sigma_{\langle\bar{1}01\rangle}$ に加えて, F点では引張 $\sigma_{\langle 11\bar{2}\rangle}$ , D点では引張 $\sigma_{\langle\bar{2}11\rangle}$ の各応力成分の重ね合せとして解釈すると, 実験結果をうまく説明することができた。ここでもE点を中心に左右対称の歪分布が実測されている。結晶学的にはD-F点の結晶方位はA-C点と同等であることを考えると, A-C点での測定と同等の測定結果が得られたと考えられる。

NiSi<sub>2</sub>の熱膨張係数はSiのそれと比べて大きな値を持つ<sup>50)</sup>。そのため蒸着温度の800℃ではSiよりNiSi<sub>2</sub>は大きな格子定数を持つが, 室温では逆に約-0.46%小さな値となる。このため, 800℃でNiSi<sub>2</sub>を形成した後, 冷却する過程でSi基板側に圧縮歪, NiSi<sub>2</sub>側に引張歪が生じることが予想される。しかしながら実験結果からはSi基板側に引張, 圧縮の両歪が複雑に分布していることが判明した。その応力成分の方向まで考慮すると, 実際の異種材料界面近傍での歪分布は材料の物性値よりも, むしろ材料の形状, 大きさ, 結晶方位に大きく影響を受けると考えられる。本実験ではNiSi<sub>2</sub>側の歪測定は実施しなかったが, Si基板側と同様に形状に依存して複雑な格子歪分布が存在すると予測される。(注: NiSi<sub>2</sub>は蛍石型の結晶構造をしており, そこから得られるCBEDパターンはSiのパターンと比較して大変複雑になるため格子定数の測定は事実上不可能である。)

次に試料Bの各測定点でのCBEDパターンを図13(a)-(e)に示す。比較のため無歪のSi $\langle 210\rangle$ パターンも図13(f)に示す。前回同様, 電子線の加速電圧は100kV, 電子線のスポット径は25nmとして測定している。無歪の場合ではm-m'を対称軸とした鏡面对称性(対称軸の方向は $\langle 1\bar{1}0\rangle$ 方向)を持っている。これに対して, 図13(d)J点(NiSi<sub>2</sub>底面中央部)のパターンを除いて, いずれの実測パターンもその鏡面对称性がくずれている。J点でのパターンについても鏡面对称性m-m'は保たれてはいるが, 詳細に観察すると左右一対のHOLZラインの間隔が変化しているのがわかる。これらのCBEDパターンに見られる変化は, それぞれ図14中の計算パターンに示したL<sub>1</sub>'/L<sub>2</sub>'およびL<sub>3</sub>'/L<sub>4</sub>'の変化で表すことができる。

試料Aでの場合と同様に, 各測定点での主応力成分に対してCBEDパターンがどのように変化するかを考慮しながら解析した。結果を図14に示す。島状NiSi<sub>2</sub>の両側面G, Kでは界面と平行方向のみに(G点では $\langle 1\bar{1}2\rangle$ 方向, K点では $\langle\bar{1}12\rangle$ 方向)に約-0.25%程度の圧縮歪が測定された。このとき界面に対して垂直方向の応力成分はほぼ無視することができた。また島状NiSi<sub>2</sub>の角部H点においては二成分の圧縮応力の重ね合わせと

して解釈できる。その一成分はG点の主応力である $\sigma_{\langle 1\bar{1}2 \rangle}$ で、もう一成分はJ点の主応力成分である $\sigma_{\langle \bar{1}10 \rangle}$ となった。このような角部では特異点として応力集中が測定されたと考えられる。このうち $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 方向の圧縮成分はI点でも測定されている。ここは角部H点より $1\mu\text{m}$ 離れた位置であるが、そこまで特異的応力集中が分布していることがわかった。またJ点ではこれらの圧縮応力を補償するためか、界面と平行な方向 $\langle \bar{1}10 \rangle$ に引張応力のみが測定された。いずれの歪量も $L_1'/L_2'$ ,  $L_3'/L_4'$ をfitting parameterとして定量的に計算した。それぞれの歪量について図中に付記してある。以上のように試料Bの場合についても試料Aと同様に圧縮、引張の両歪が測定され、その分布は島状 $\text{NiSi}_2$ の形状を強く反映していると考えられる。

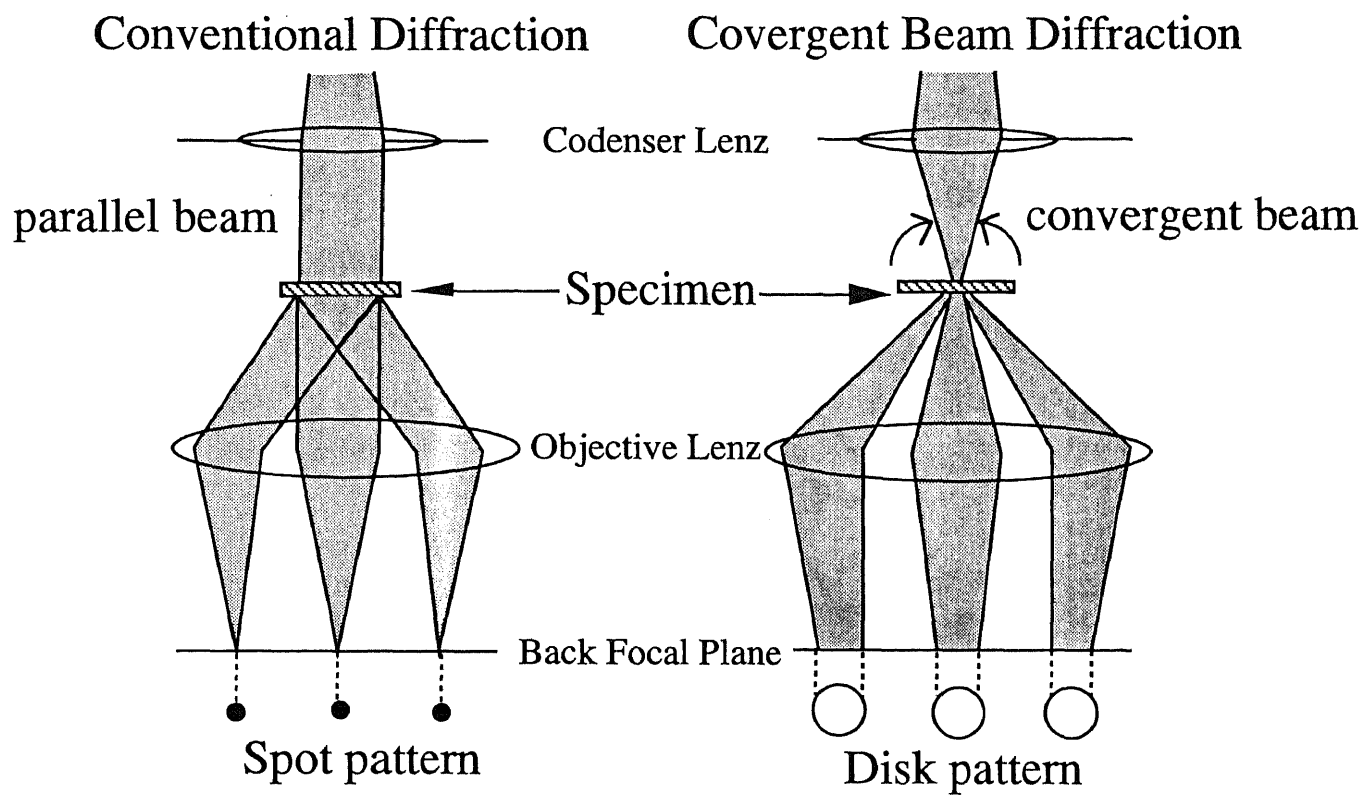


図1 通常の電子線回折と収束電子線回折の比較



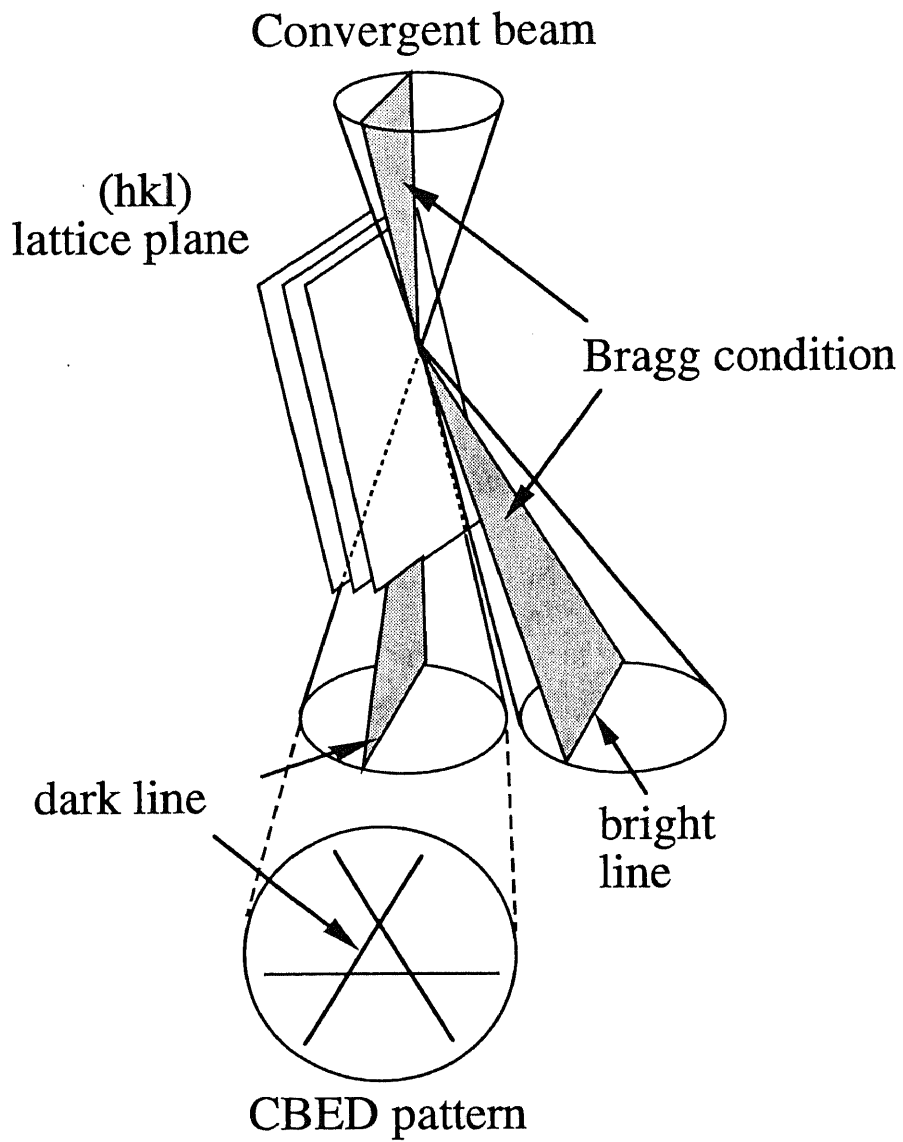


図2 収束電子線回折像模式図

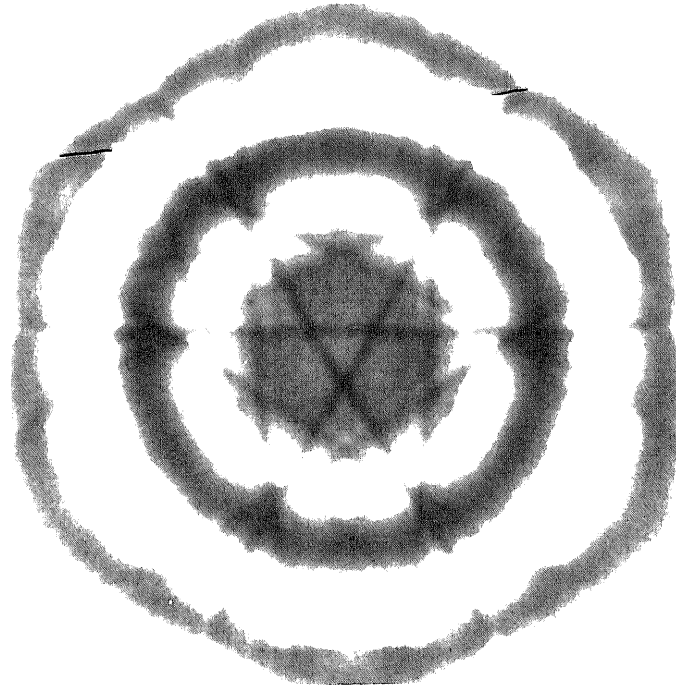
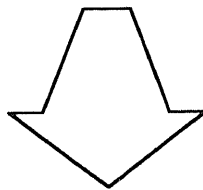
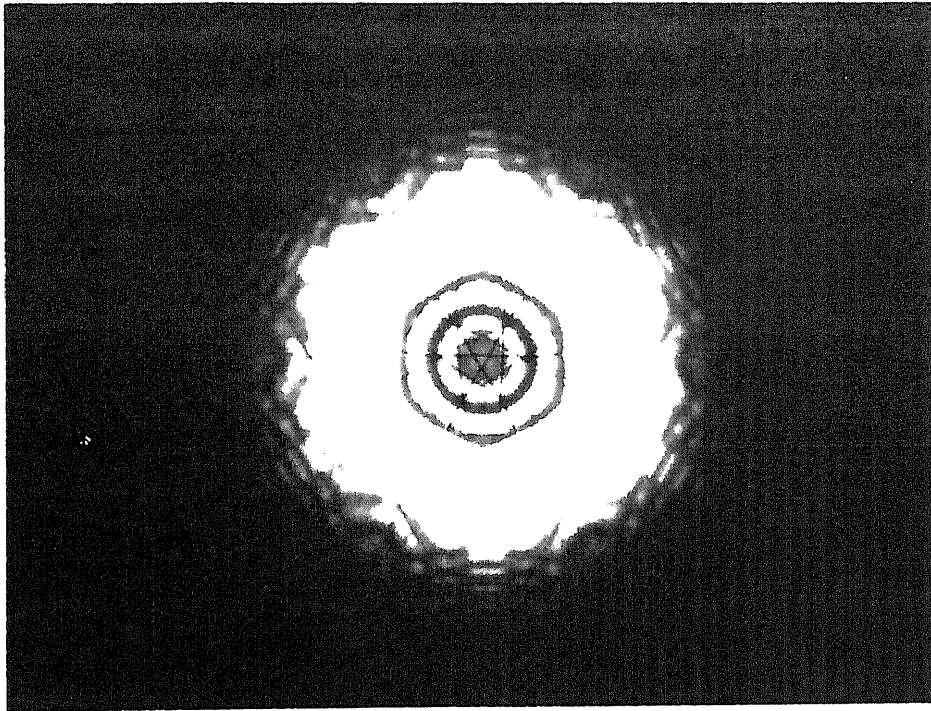
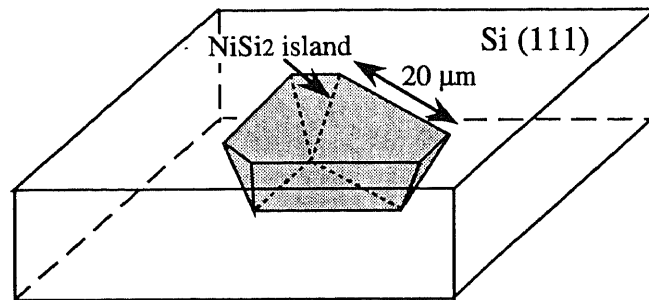
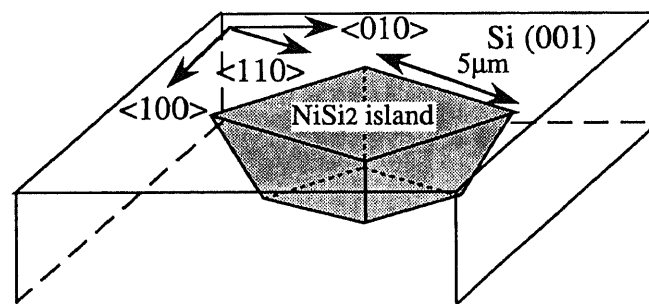


图3 Si<111> CBED pattern



試料A

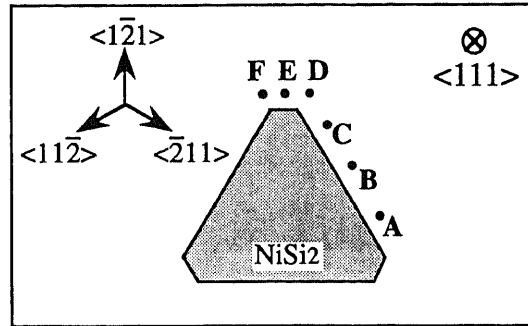
(a) NiSi<sub>2</sub> island on Si (111)



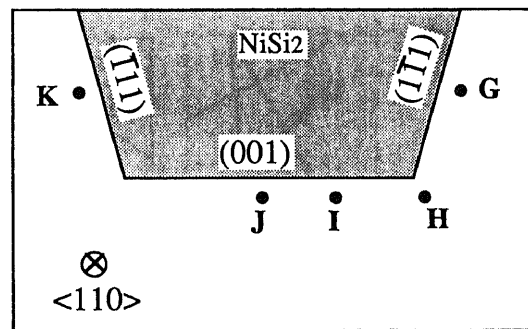
試料B

(b) NiSi<sub>2</sub> island on Si (001)

図4. Si基板の上に成長した島状NiSi<sub>2</sub>



(a) Plane view of NiSi<sub>2</sub> island on Si (111)



(b) Cross-sectional view of NiSi<sub>2</sub> island on Si (001)

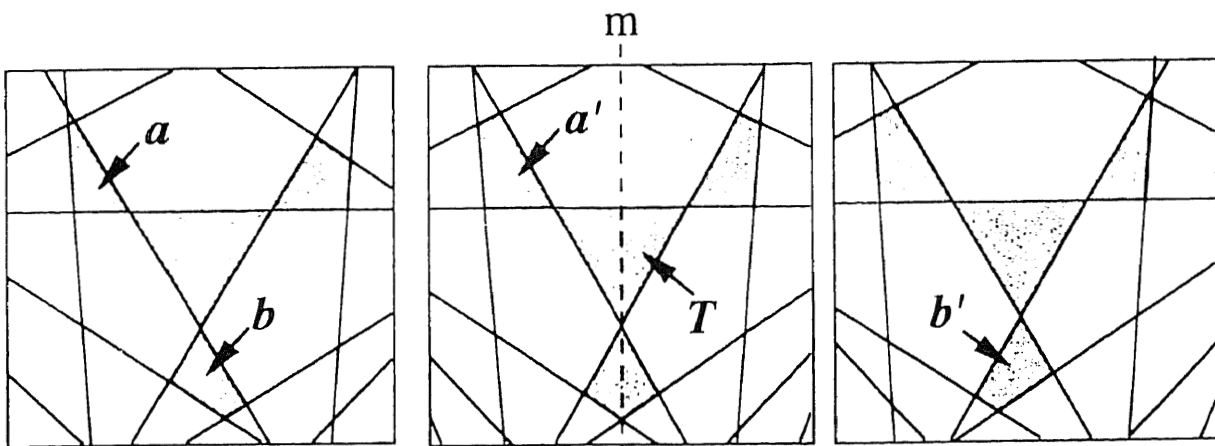
- 図5. 収束電子線回折法測定点  
 (a) 試料A: A~F Si<111>から測定  
 (b) 試料B: G~K Si<210>から測定



(a) C

(b) B

(c) A

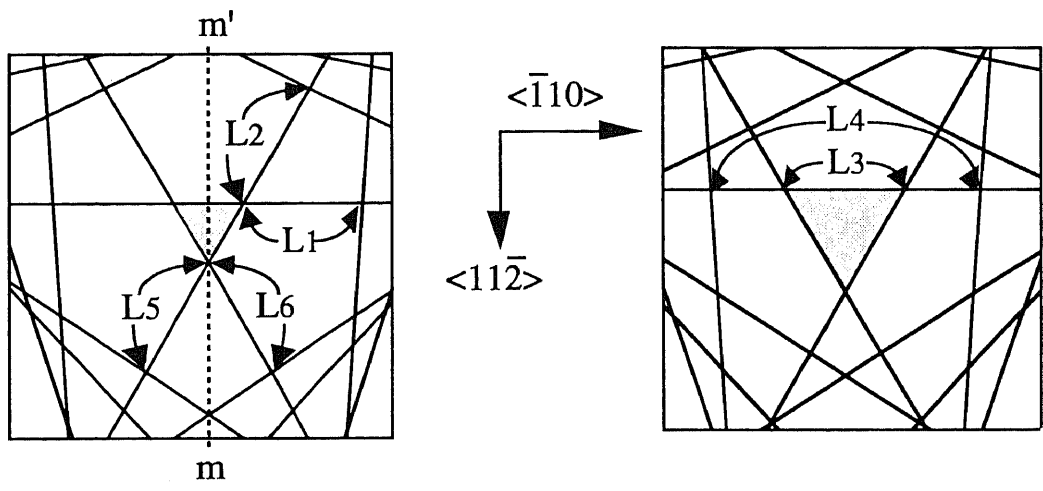


(d) C

(e) B

(f) A

図6. C, B, A点におけるCBEDパターンとその模式図



(a)  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向圧縮応力

(b)  $\langle \bar{1}10 \rangle$  方向引張応力

図7. 応力印加によるCBEDパターンの変化

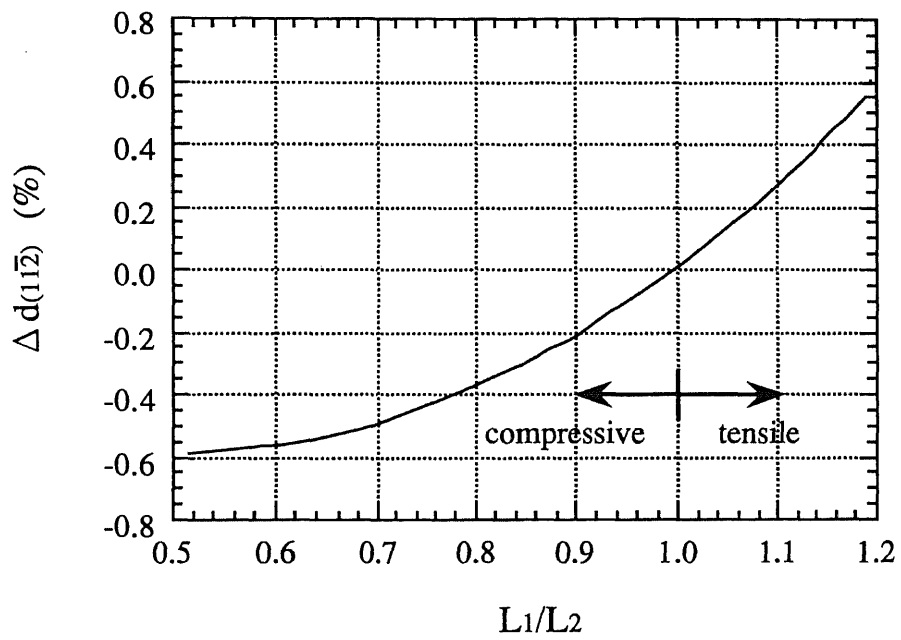
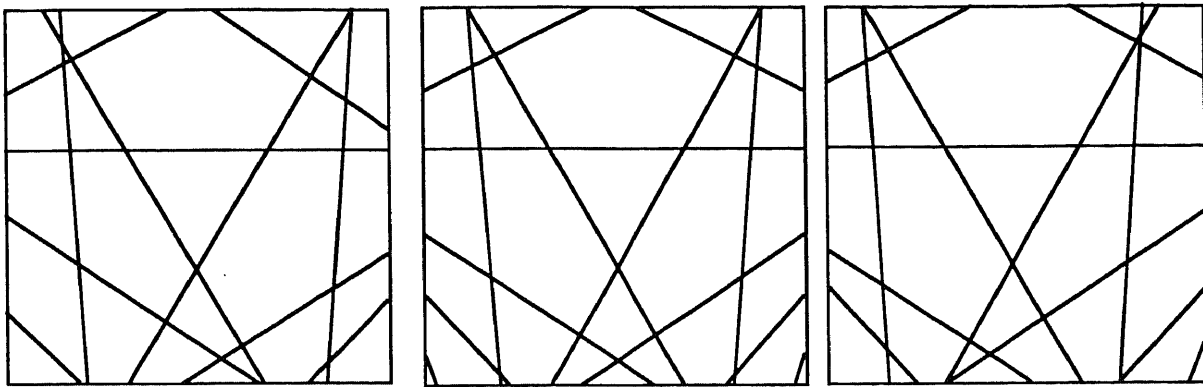


図8.  $(11\bar{2})$ 面の格子歪の補正曲線



(a) C点

(b) B点

(c) A点

図9. 各測定点における計算CBEDパターン

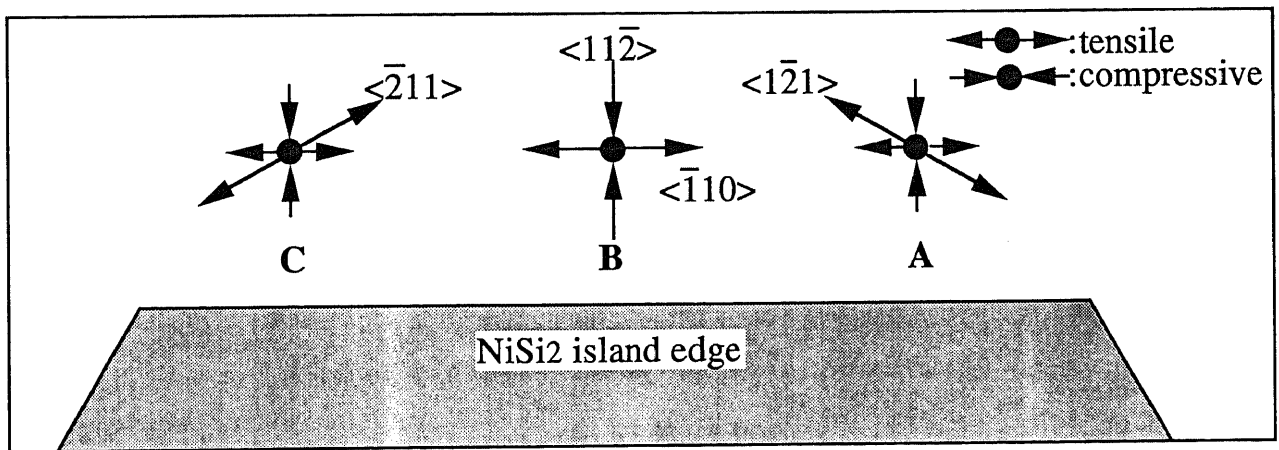
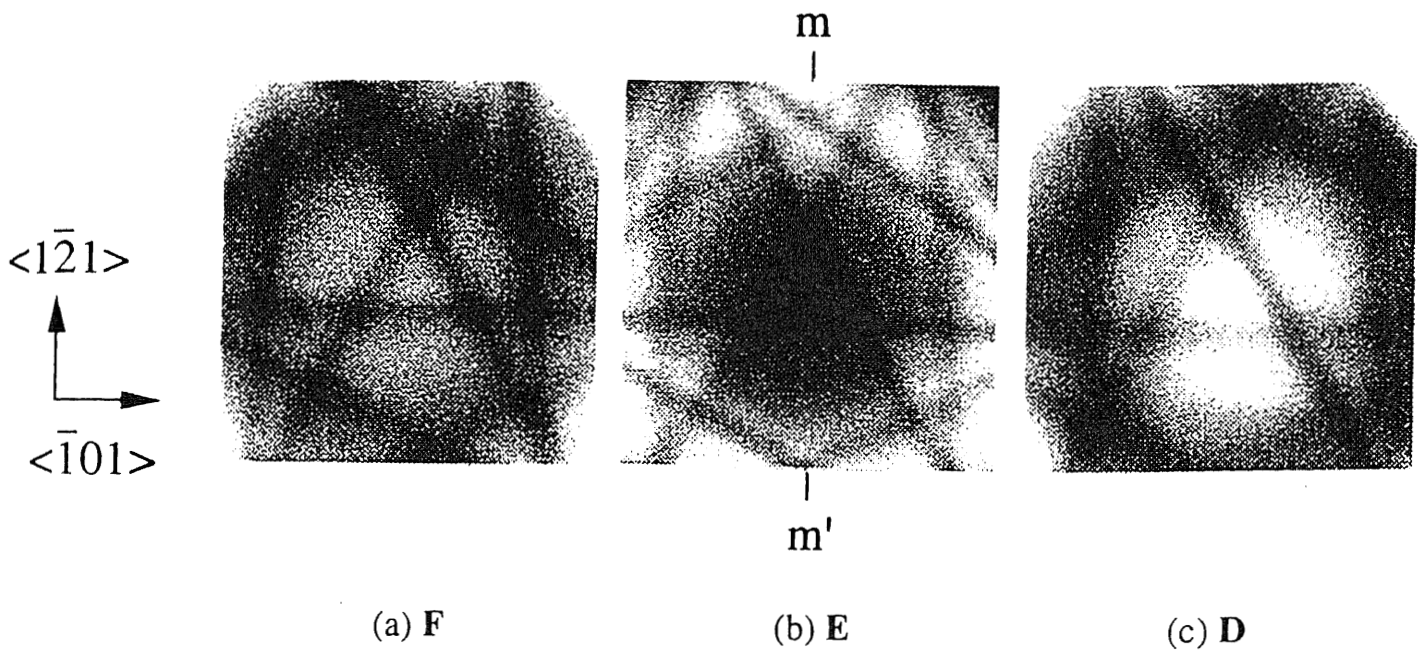
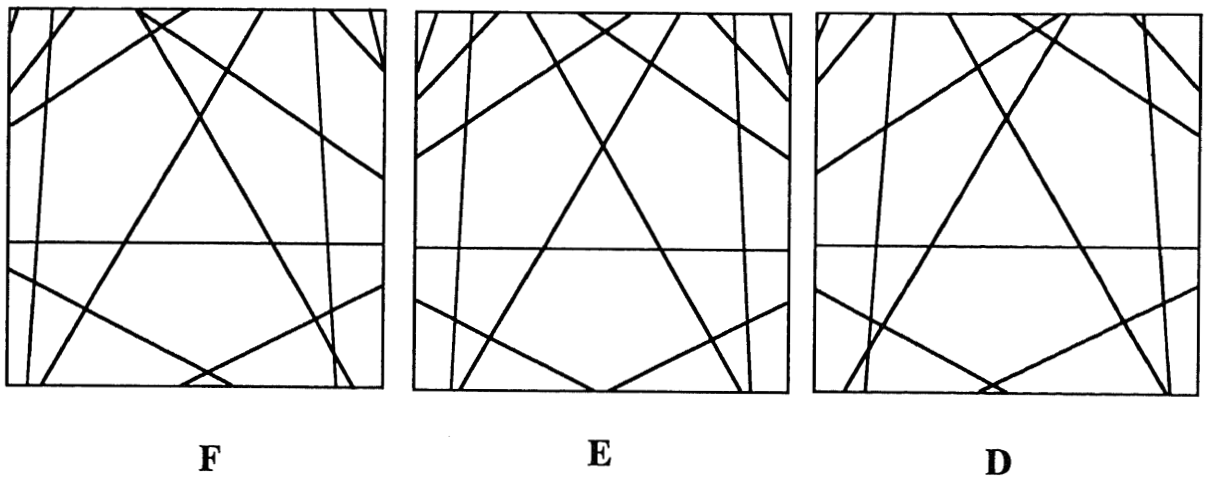


図10. 各測定点における応力成分



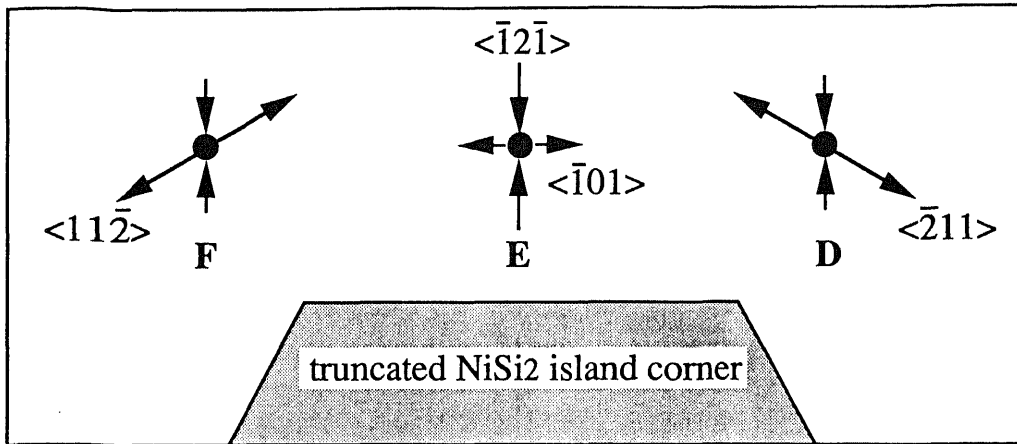


(a) 実測パターン

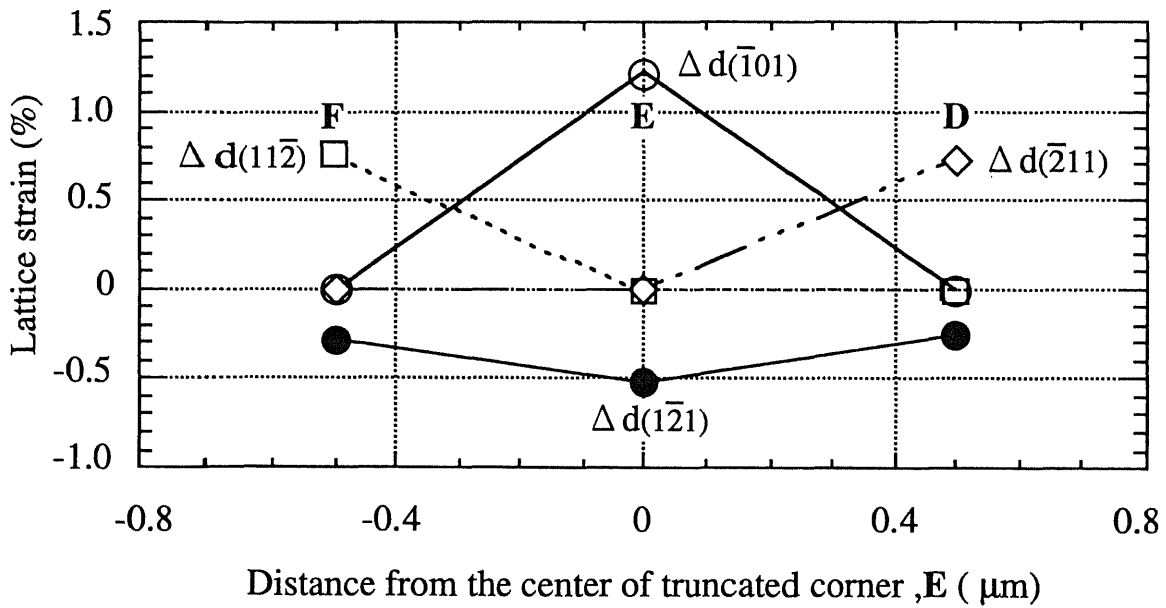


(b) 計算パターン

図11. F, E, D点におけるCBEDパターン (a)実測パターン (b)計算パターン



(a)各測定点における応力成分



(b)各測定点における格子歪量

図12. F,E,D点における応力成分と格子歪量

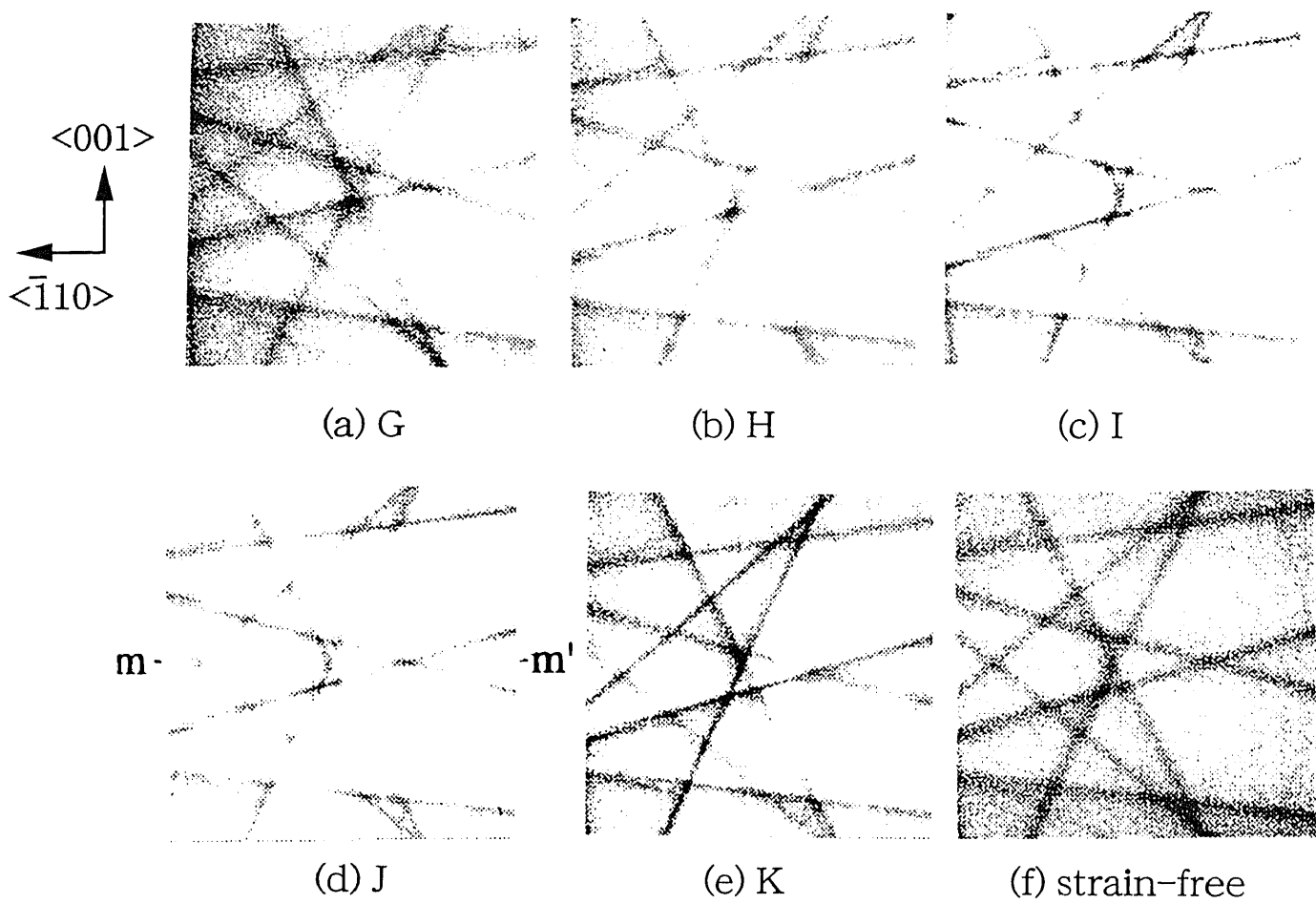


図13. G-K点および無歪のSi<210>CBEDパターン

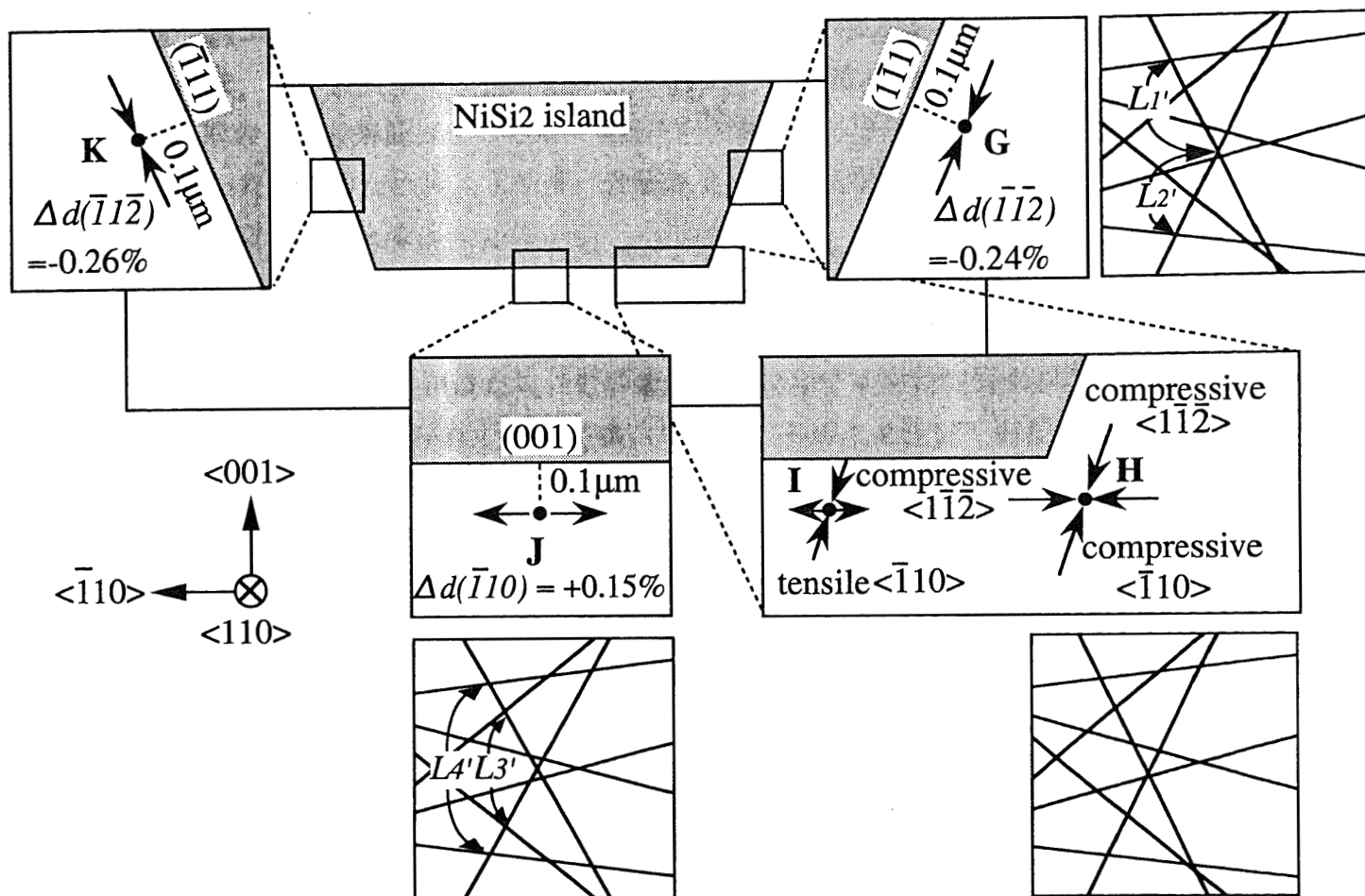


図14. NiSi<sub>2</sub>周辺における格子歪分布

## 2-1-2 電子エネルギー損失分光法による電子状態の測定

次に格子歪が与える電子状態への影響を考察する。電子状態の分析手法としてはXPSやUPSといった光線やX線をプローブとした電子分光法が多く用いられている。しかし、やはりこれらの手法の空間分解能では本研究の目的には不十分である。格子歪測定の場合と同様、空間分解能を追求した解析を実施するには電子線をプローブとした電子線エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS)が有効である。特に近年、電界放射型電子顕微鏡(FE-TEM)の開発が進み性能が著しく向上したため、1nm程度の空間分解能ばかりでなく0.1eVオーダーのエネルギー分解能も実現されるようになった。このため高エネルギー分解能でかつ高空間分解能の電子状態分析法として最も有効な手法となった。

まず始めに試料AではC点、試料BではG点についてEELSスペクトルを測定した結果を図15に示す。比較のため無歪Siの標準スペクトルも図中に併記してある。なお、C点では圧縮、引張両歪がはたらいているが、その中でも主に引張歪が主成分といえる。それに対してG点では圧縮歪のみが働いている。そのため圧縮・引張の両歪成分がそれぞれどのような影響を電子状態に及ぼすかを比較検討するのに適した測定点としてこの2点を選んだ。ここでの測定は電界放射型の電子線源を備えたHF-2000を用いて実施した。加速電圧は200kV、電子線のスポットサイズは1nmとしている。ここでC点、G点で測定されたスペクトルを標準スペクトルと比較すると、100eV近傍の立ち上がり(Si L<sub>23</sub>-edge)がそれぞれ低エネルギー側、高エネルギー側へシフトしているのがわかる。

### 2-1-3 密度汎関数法によるエネルギー準位の解析

EELSスペクトルでの変化を調べるため、密度汎関数法で電子エネルギー準位を計算した結果について本節で記述する。

通常電子線は試料を透過する際に、試料から受ける様々な非弾性的な散乱のため、そのエネルギーを損失することになる。EELSスペクトルでは、透過型電子顕微鏡のカメラ室の下に取り付けられた扇型をした磁界型分光器によって、そのエネルギー損失をスペクトルとして測定することになる。表面分析の一手法として反射型EELSもあるが、これと区別するためParallel EELS (PEELS) と呼ぶこともある。エネルギー損失の主な要因としては、試料中のプラズモンの励起、2次電子や連続X線の励起がある。特に元素の種類や電子状態密度などの化学的、物理的情報を含むのはcore loss といわれる原子の内核電子を励起する際のエネルギー損失に含まれることになる。実際の測定では、多重散乱によってこれらの情報が重畳された複雑な結果として現われる。図15に示した各スペクトルの場合においても、実際の測定ではcore lossに加えてプラズモンロスがバックグラウンドとして重畳されたスペクトルが観測される。そこからプラズモンロスを差し引いてcore lossスペクトルを得ている。

本来SiのEELSスペクトル(core lossスペクトル)の場合において、横軸のエネルギー損失はSiの2p内核電子を伝導帯の空準位へ励起するエネルギーに相当する。つまりEELSスペクトルには電子遷移の始状態と終状態の両方の情報が含まれることになる。これに対して例えばXPSでは、内核電子を真空準位に励起しているため電子遷移の始状態である内核電子準位の情報のみを含んでいて得られたデータの解釈が比較的容易である。しかしながらEELSスペクトルを正確に解釈するためには、始状態と終状態の両方の変化を考慮する必要がある、そのため理論計算からの解析が必須となる。

ここで電子遷移の双極子選択則 ( $\Delta l = \pm 1$ :  $l$ は方位量子数) から考えると2p電子が励起された終状態は3sもしくは3d準位に限られる<sup>34)</sup>。内核電子の状態密度は通常ごく狭いエネルギー範囲内にあることから考えると、事実上実際のEELSでは3sと3dの部分電子状態密度が重畳されたスペクトルを測定していることになる。特にL<sub>23</sub>-edgeのエネルギーは2p電子の最高占有準位(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)と3s電子の最低非占有準位(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)間のエネルギー差を現わしている(後述するように3d準位は3s準位よりも高エネルギー側に位置するため)。よって前節で示したEELSスペクトルのL<sub>23</sub>-edgeの変化を理解するためには、始状態である2pのHOMOと終状態である3sのLUMOの変化を知る必要がある。なお以後非占有準位は占有準位と区別するため\*マークを付けて印すことにする。

そこでこれらのエネルギー準位を密度汎関数法(DFT: Density Functional Theory)で計算した。計算に用いたプログラムはMPI社製DSolid<sup>40)</sup>で、前節のCBED測定で決定され

た6つの結晶格子定数を入力パラメータとし、Siの各電子エネルギー準位がどのように変化するかを計算して調べた。標準のSiとC点と、G点の両点における2p内核電子のHOMOと3s\*電子のLUMOの計算結果を図16に示す。標準Siと比較してC点での両準位間のエネルギー差は減少しているのに対して、G点のそれは増加していることがわかる。これらの挙動はEELSスペクトルにおいてL<sub>23</sub>-edgeのシフトと一致する。すなわちC点(G点)では両準位間のエネルギー差の減少(増加)がL<sub>23</sub>-edgeの低(高)エネルギー側へのシフトとして実測されていると解釈できる。

ここでは2p, 3s\*電子のエネルギー準位のみの変化を評価したが、当然のことながら他の電子準位も変化していることが予想される。前述した通りEELSでは3s\*, 3d\*の部分電子状態密度に関する情報しか含んでいない。さらに実測されたスペクトルには、これら部分電子状態密度に加えてプラズモン励起のエネルギー損失スペクトルが約120eV以上に重畳されおり、詳細な電子状態密度の解析は事実上不可能である。(注：ここでのプラズモン励起とは、前述したバックグラウンドとして重畳されるプラズモンロスとは別個のプラズモンを指す。すなわち、2p内核電子1つとプラズモン1つの多重励起がバックグラウンドのプラズモンロスの上に重なって観測されるということ。)

以上の理由から現実にはL<sub>23</sub>-edgeの変化のみしか評価できない。そこでここでは2p, 3s\*電子準位だけでなく他の電子準位の変化を見積もるため、上述したDFTによる理論計算で評価した。例としてG点での結果を図17に示す。2p内核電子から伝導帯の3d\*準位まで計算した。ここで見られるように、strain-freeのとき縮退して単一のエネルギー値を持った電子準位が歪によりその縮退がとけて、それぞれ異なる準位に分裂、シフトしているのがわかる。なお、ここで示されているように3s\*準位の方が3d\*準位よりも低い値を取るため、EELSでのL<sub>23</sub>-edgeの変化は2p-3s\*準位間のエネルギー差と対応づけるられる。

ここでDFTで求めたエネルギーシフト量とEELSスペクトルで測定されたL<sub>23</sub>-edgeのシフト量に大きな差があることに注意しなければならない。計算からは最大でも約50meV程度のシフトしか見積もられていないが、実測では0.1eVオーダーのシフトが観測されている。これは計算ではブリルアンゾーンのΓ点でのエネルギー準位を評価しているのに対して、EELSスペクトルのL<sub>23</sub>-edgeは前述したとおり3s\*電子の部分電子状態密度の最低比占有準位のエネルギーを示している。よって今回よりさらなる定量的な評価のためにはΓ点のみの計算ではなく、3s\*の部分電子状態密度を計算評価する必要がある。

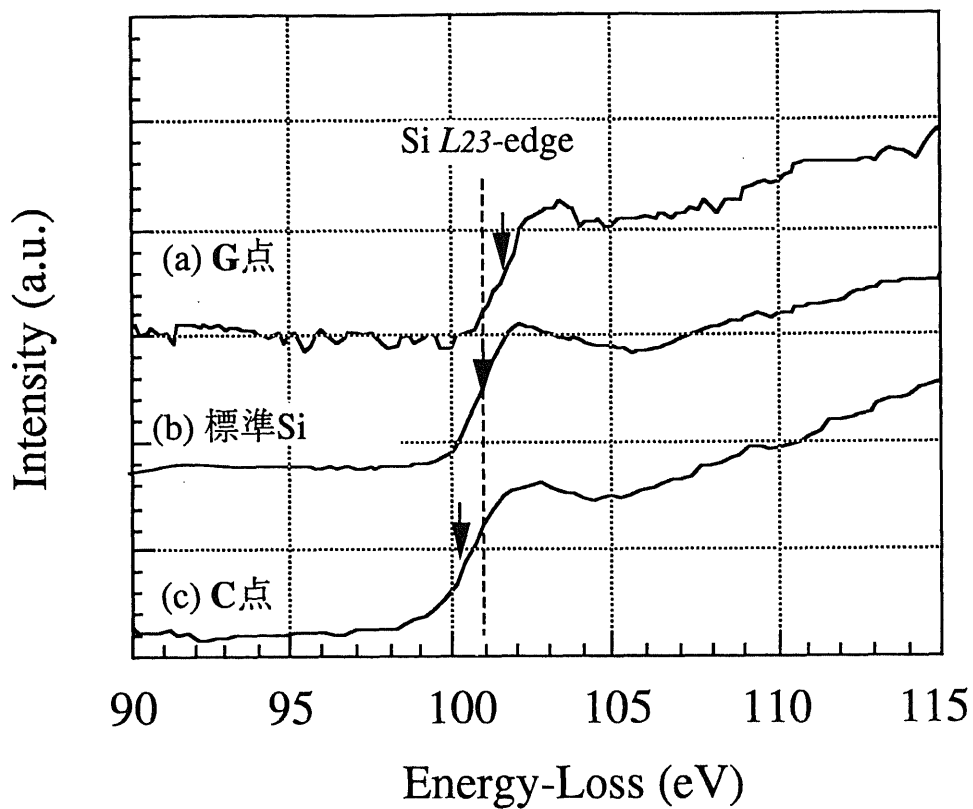


図15. NiSi<sub>2</sub>近傍で測定されたSiのEELSスペクトル

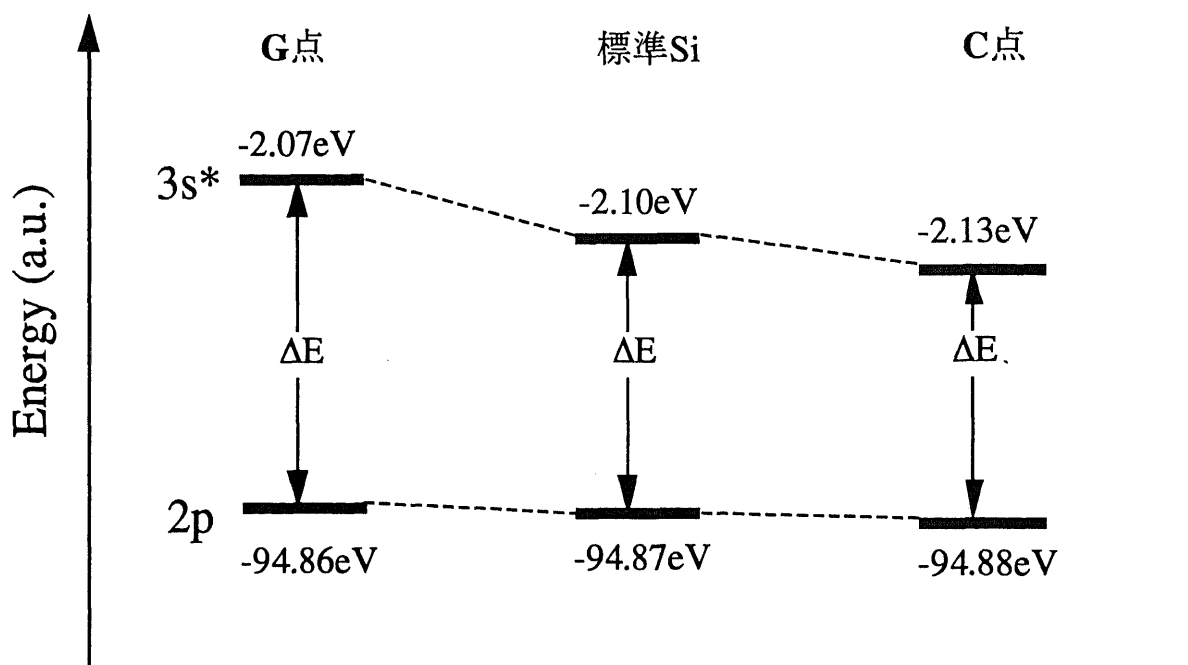


図16. 密度汎関数法で計算したSi 2p, 3s\* 電子軌道エネルギー準位



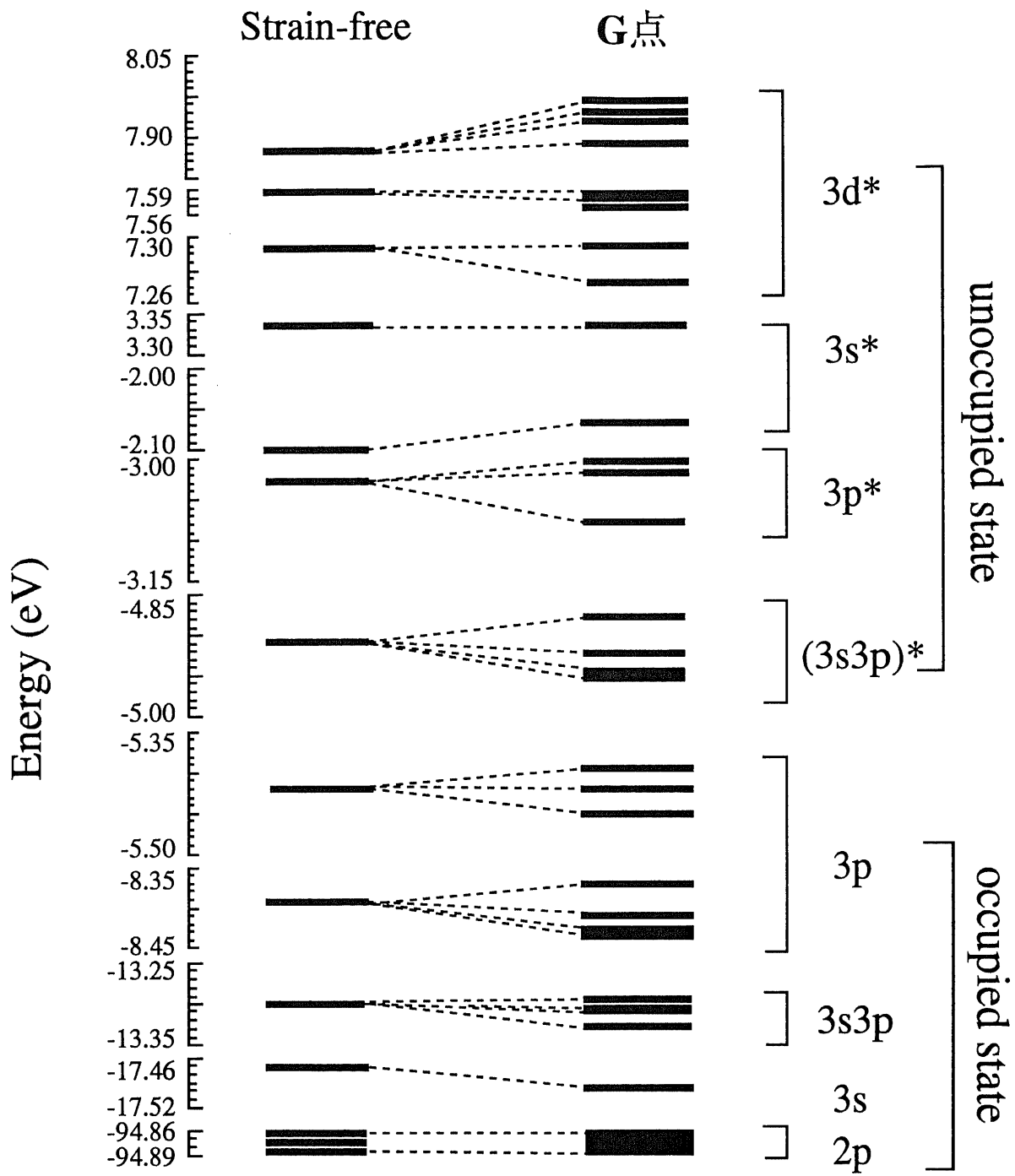


図17. G点における電子軌道エネルギー準位

#### 2-1-4 電子状態の空間分布

以上のように同じ島状NiSi<sub>2</sub>から誘起されるSi基板中の格子歪でも、その実際の空間分布を実測するとは圧縮、引張の両方の格子歪が複雑に存在することが確かめられた。さらに、その結果引き起こされる電子状態への影響を実験と理論計算の両面から解析した。これらの結果から電子の状態(あるいは電子エネルギー準位)も格子歪同様複雑に「空間分布」することが予想される。そこでその一例として試料Bにおいて島状NiSi<sub>2</sub>右側面における格子歪と電子状態の「空間分布」を、界面からの距離依存性として解析した結果について記述する。

まずはじめに界面からの1.0 $\mu\text{m}$ までの格子歪の距離依存性を図17に示す。界面から0.1 $\mu\text{m}$ (G点), 0.3 $\mu\text{m}$ , 1.0 $\mu\text{m}$ の距離を変えた3測定点において、それぞれCBEDパターンを測定した。いずれも場合も2-1-1で記述したと同様に、界面と平行な $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 方向に圧縮応力がはたらいっていることがCBEDパターンから実測された。またその絶対値は界面からの距離が大きくなるにつれて一様に減少している様子がわかる。約-0.1%から-0.3%の範囲内で分布している。

次に、ほぼ同位置から測定されたEELSスペクトルを図18に示す。通常のSiのスペクトルに対して、いずれのスペクトルもSi L<sub>23</sub>-edgeがわずかに高エネルギー側にシフトしていることがわかる(図18中矢印で示している)。このシフト量を界面からの距離の関数としてプロットすると図19の様になる。界面からの距離に対して漸減する挙動は、図17に示した格子歪の分布と一致する。前節で説明したように、 $\langle 1\bar{1}2 \rangle$ 方向の圧縮歪による電子準位への影響は、2p-3s\*準位間の電子遷移エネルギーの増加、すなわちL<sub>23</sub>-edgeの高エネルギー側へのシフトとしてEELSで実測される。実際、図19は格子歪と同様の挙動を示すことからここでは「電子状態の空間分布」を実測していると言える。

図21には、図18で示された格子歪を基にDFTで計算したSiの電子準位(価電子帯の3s準位から伝導体の3p\*準位までを含む)を、距離の関数としてプロットしている。すなわち歪によって誘起された電子状態の空間分布の様子をサブミクロン領域で書き表していることになる。界面近傍0.1 $\mu\text{m}$ の位置では各電子準位の分裂・シフトが大きく誘起され、界面から1.0 $\mu\text{m}$ の位置までその影響が及んでいることがこの計算から予測される。

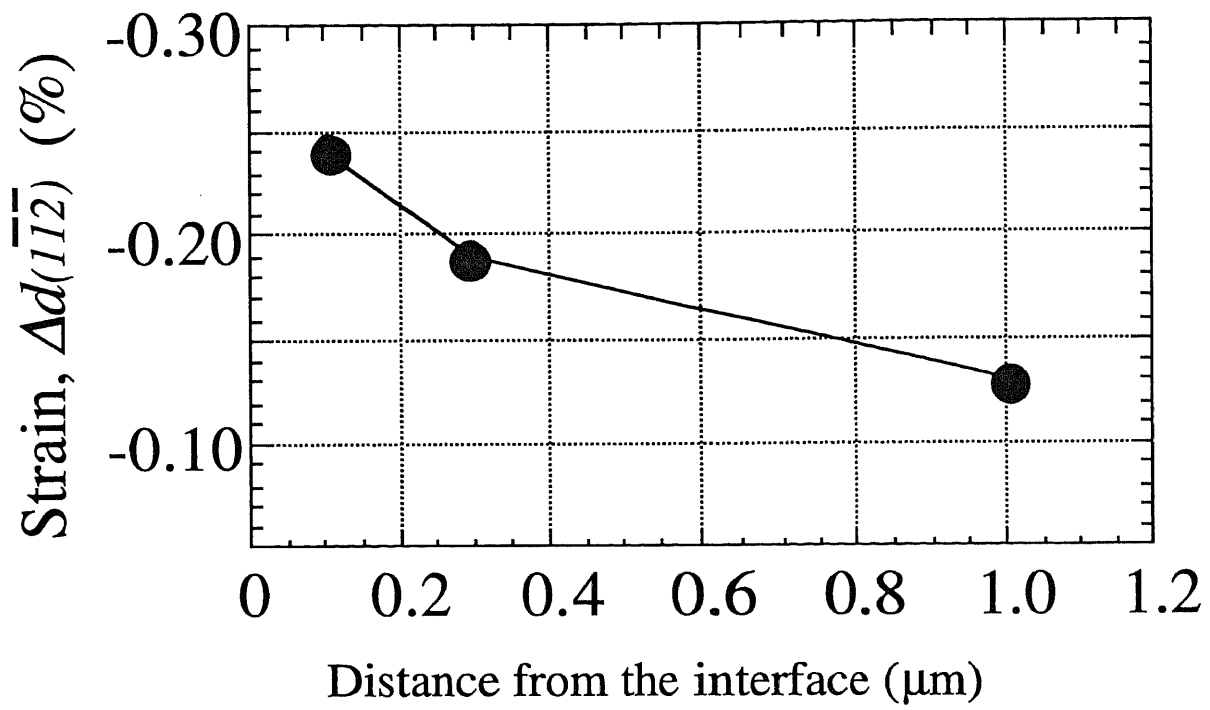


図18. NiSi<sub>2</sub>右側面における格子歪分布

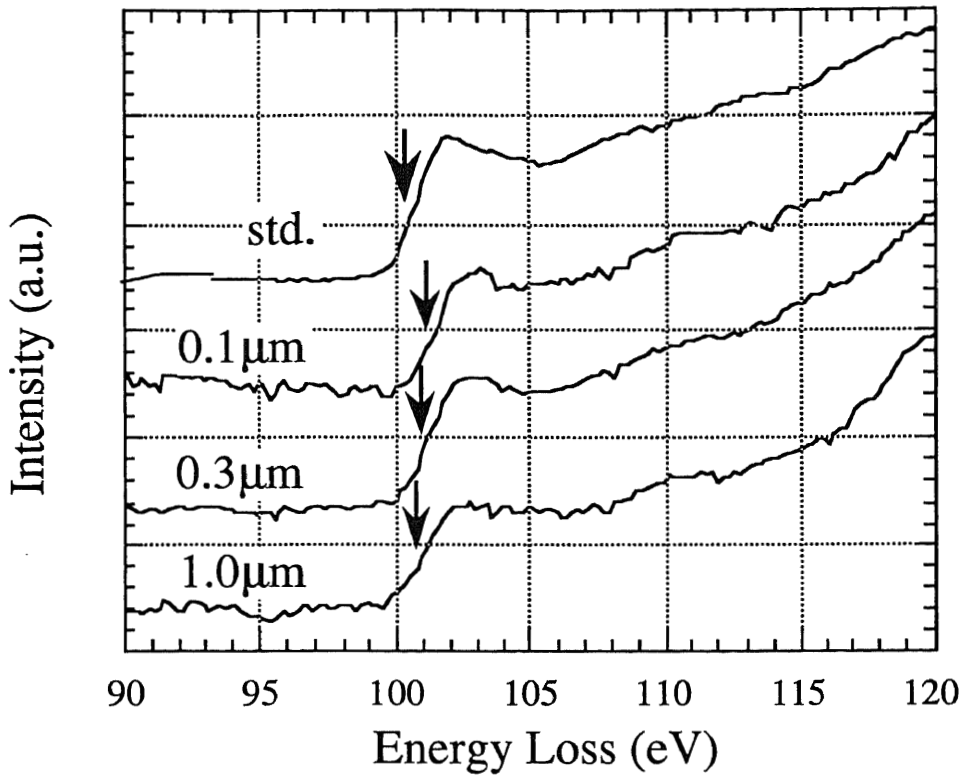


図19. NiSi<sub>2</sub>右側面で測定されたSi EELS スペクトル

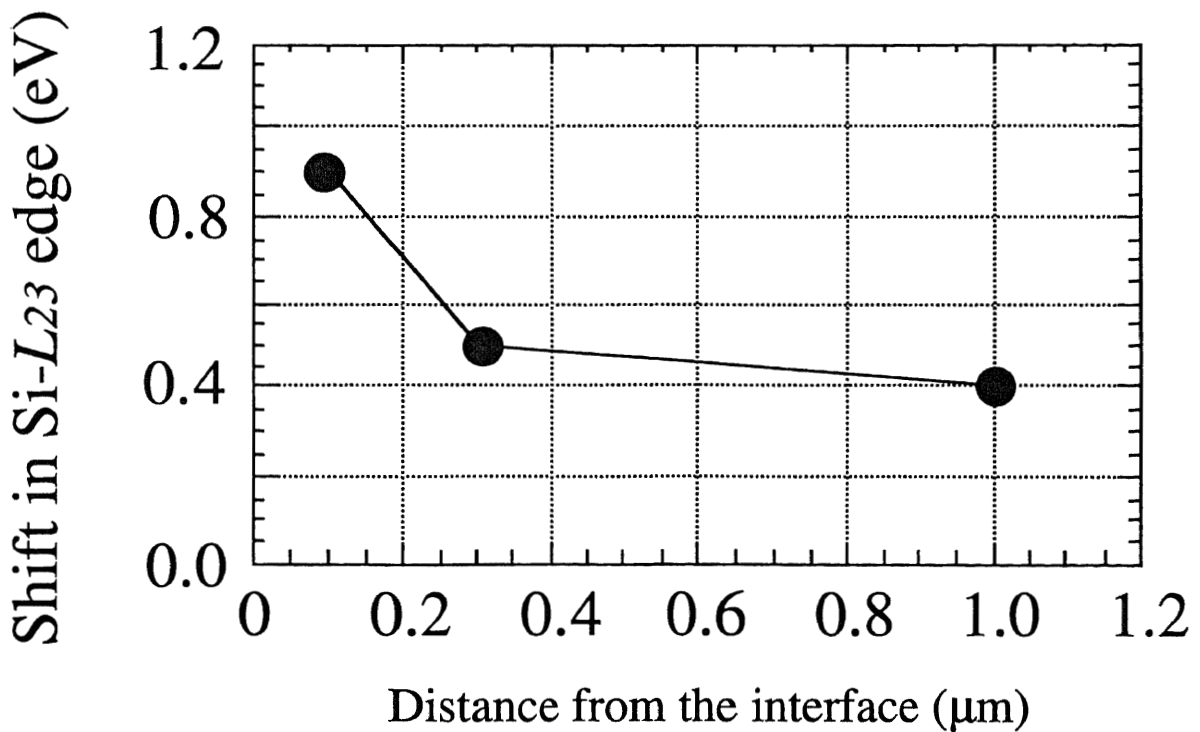


図20. Si L<sub>23</sub>-edge のシフト量の距離依存性

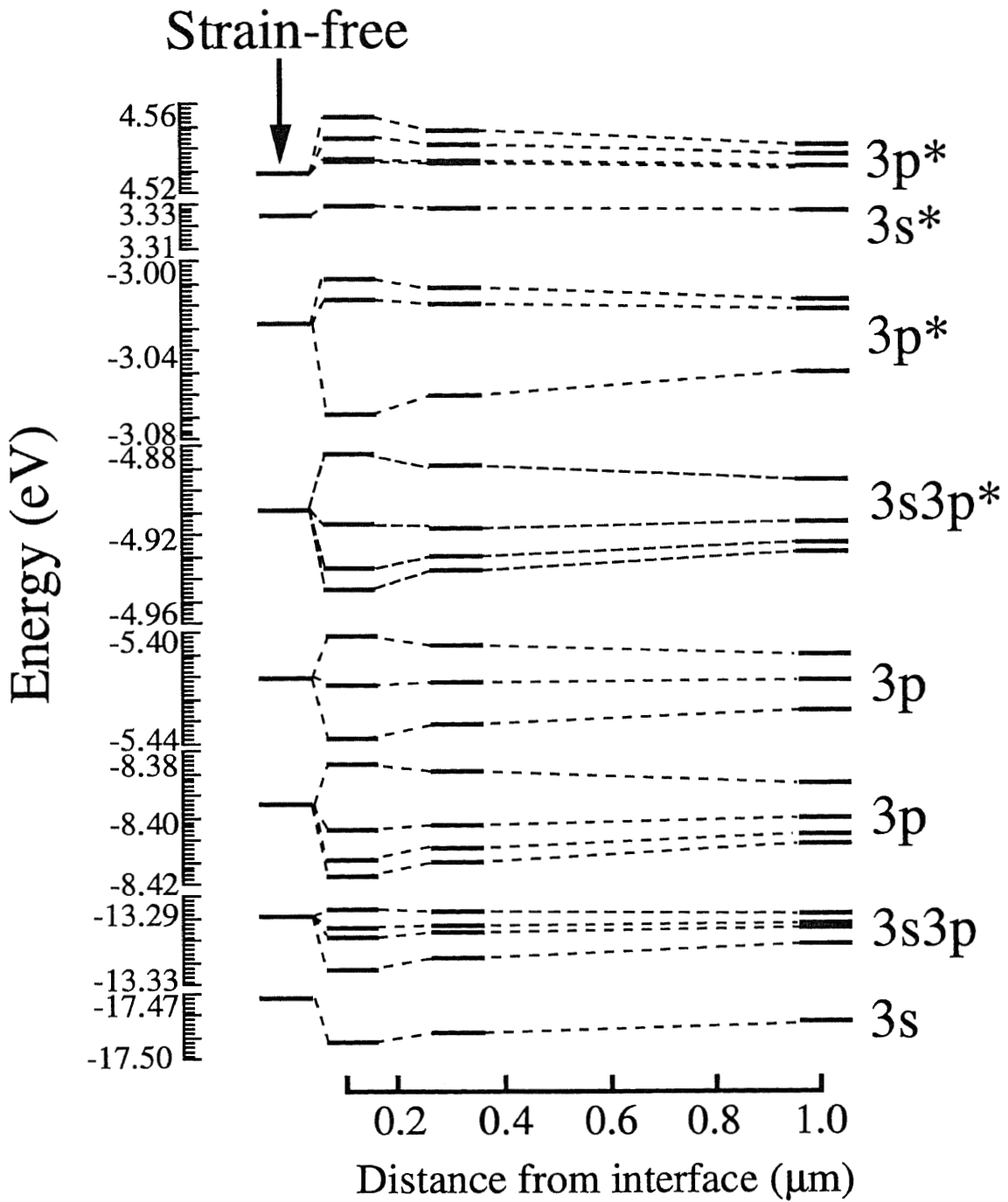


図21. 密度汎関数法で計算したSiの電子軌道エネルギー準位の界面からの距離依存性

## 2-1-5 結言

以上、収束電子線回折法と電子エネルギー損失分光法といった二つの電子線ナノプローブを組み合わせることによってサブミクロン領域での歪と電子準位の空間分布を考察した。実験結果を解釈する際、いずれの実験結果も理論計算による解析を加え、より正確な理解を試みた。その結果界面近傍サブミクロン領域におけるSi基板では、NiSi<sub>2</sub>に成長によって歪が大きく誘起され、その結果Siの結晶系は通常バルクSiの正方晶とは異なり、何ら対称性を持たない三斜晶系となっていることがわかった。さらに実際の格子歪分布は材料の形状、大きさ、結晶方位に大きく影響され複雑な分布を示していた。これは材料の物性値からは単純に予測することができないことを示している。この複雑な格子分布に応じて電子状態もまた界面近傍では変化することが実験、理論計算の両面から確かめられた。

これらの結果は実際の半導体デバイスにおいても、パターニングされた電極近傍では複雑に歪が生じていて、その結果電子物性さらにはデバイス特性にも影響を及ぼし得ることを示唆している。今回議論された内容は、基礎的な物性評価技術の確立といった観点のみではなく、このような応用面においても有益な知見を与えるものと考えている。

<座標変換による各結晶格子定数の計算方法>

ある方向をもった応力成から結晶軸長  $a, b, c$ , 結晶軸角度  $\alpha, \beta, \gamma$  を求める計算方法について記述する。

例として  $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$  の場合について以下に述べる。この応力成分の方向余弦  $(l, m, n)$  は  $(1/\sqrt{6}, 1/\sqrt{6}, -2/\sqrt{6})$  であるから,  $xyz$ 座標系における各垂直  $\sigma_{ii}$ , 剪断応力  $\tau_{ij} (i, j=x, y, z)$  は以下のように記述できる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle} \begin{pmatrix} l & lm & ln \\ ml & m & mn \\ nl & nm & n \end{pmatrix} = \sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle} \begin{pmatrix} 1/6 & 1/6 & -1/3 \\ 1/6 & 1/6 & -1/3 \\ -1/3 & -1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \quad \text{---(1)}$$

また結晶格子定数の変化で, 例えば  $\Delta a, \Delta \alpha$  を書きあらわすと,

$$\Delta a = (1/E) \cdot \{ \sigma_{xx} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \}, \quad \Delta \alpha = (1/G) \cdot \tau_{yz} \quad \text{---(2)}$$

(1)式から  $\sigma_{ii}$  および  $\tau_{ij}$  を  $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$  で書き表して, (2)に代入する。他の結晶格子定数の変化量も同様に  $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$  で書き表すことができる。ここで  $E, \nu$  および  $G$  はそれぞれヤング率, ポアソン比および剛性率を表している。シリコンの場合のそれぞれの値は  $162.9\text{GPa}, 0.223, 66.6\text{GPa}$  であるから, 各結晶格子定数の変化量の比は,

$$\Delta a : \Delta b : \Delta c : \Delta \alpha : \Delta \beta : \Delta \gamma = -0.03 : -0.03 : 1 : -1.37 : -1.37 : 0.69$$

このように各結晶定数の変化量の比が求められる。これは  $\sigma_{\langle 11\bar{2} \rangle}$  によって  $(11\bar{2})$  格子面が歪んだ場合,  $xyz$ 座標系での各結晶格子定数がどのような比で変化を示している。

CBED法で求めた  $\Delta d(11\bar{2})$  の値から, このように各結晶格子定数を求めて, DFTでの計算に入力パラメータとして用いた。

## 2-2. 突起状Si/Auナノ複合体の作製

### 2-2-1 突起状Si/Auナノ複合体のTEM解析 -構造と組成-

ナノスケールのデバイス設計技術の探索の一環として、Si/金属ヘテロ接合界面をナノサイズで構築することを検討する。特に従来の微細化技術のように「マクロ材料を加工する」といった考え方ではなく「ナノ材料を組み立てる」といった観点から、自己組織化過程を利用した設計手法を探索する。そのため出発材料となる金属材料の形態はナノオーダーの大きさを持った超微粒子とし、さらに固溶・拡散・析出といったプロセスを利用するため、Siと共晶反応を示すAuを金属材料として選んだ。

表面結晶方位が(111)面のSi基板(non-doped)を用いた。Si(111)基板は有機洗浄した後、希フッ酸溶液(2wt.%)に20-30秒間浸した。この処理によって基板表面の酸化膜を除去し、さらに基板最表面Si原子層を水素原子によって終端し不活性化した。

Au微粒子の作製は、微粒子作製の手法としては最も簡便なガス中蒸発法を用いて行った。背圧が $1 \times 10^{-4}$ Pa程度の真空中に希ガスであるアルゴンガスを導入して、Au(純度99.99%)をアルミナルツボから抵抗加熱により蒸発させた。このとき蒸発した気相のAu原子はアルゴン原子と衝突を繰り返しながら凝集し微粒子を形成する<sup>51)</sup>。ルツボ蒸発源から約10cm上に水素終端されたSi基板上を設置し、その表面上にAu微粒子を蒸着する。アルゴンガス圧を1~10Torrの範囲で変化させることによってAu微粒子の粒径を制御している。後述するようにこの圧力範囲内では約2~10nm径のAu微粒子が作製できる。微粒子蒸着後、Taヒーターを用いた高真空加熱処理炉中に試料を導入し、800°Cx30minの加熱、徐冷処理を施した。この加熱処理炉中の真空度は室温で $1 \times 10^{-6}$ Pa以下に保たれている。昇温速度は+15°C/min.、冷却速度は-2°C/min.とした。こうしてできた試料を高分解能電子顕微鏡により構造解析を、エネルギー分散型X線分析法により組成分布解析を実施した。

図22にアルゴンガス圧6Torr中で生成したAu微粒子のTEM像を示す。ここではTEM観察のためにカーボン薄膜上に直接Au微粒子を蒸着している。ここで見られるように直径約10nm程の微粒子が生成されている。

次に図22には加熱処理後の試料の断面TEM像を示す。Si基板[110]方向（基板表面と90°真横方向）から観察している。観察のための試料調製は、通常断面観察用調製法（試料表面どおしを接着し、断面方向から機械研磨とイオン研磨によって薄片化する）とした。図23に示すようにSi基板の上に突起状に成長した二層構造体が形成されているのがわかる。その大きさは図22に示したas-depositionのAu微粒子とほぼ同等となっている。またこの二層構造体の周辺部のSi基板表面は、TEMで観察する範囲では、ほぼ原子レベルで平坦であった。なお、基板表面上および二層構造体周辺部に見られ



る無定形構造は試料調製のために用いた樹脂接着剤である。

次にこの像中それぞれ1, 2と記された各層についてEDXにより組成分析した結果を図24に示す。加速電圧は200kV, プローブ径は5nmとして測定した。この方法では、電子線照射によって励起された各元素の特性X線のエネルギー値を半導体検出器で検出・同定し、組成分析をすることになる。得られたスペクトルの横軸は特性X線のエネルギー値, 縦軸は特性X線の強度を現している。特性X線の波長を検出する組成分析方法, 波長分散型X線分析法(WDX)もあるが, 本方法では装置が簡便でTEMに装着しやすいこと, 同時に多数の元素分析が可能であること, などの利点がある。

また, 通常走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)に付随したEDXや電子線プローブ微少分析法(Electron Probe Microanalysis: EPMA)などの元素分析法では, プローブとして照射された電子線が試料内で原子に散乱されて, その散乱された広い領域から特性X線が発生する。そのためたとえ電子線プローブ径を収束させても, 空間分解能は数 $\mu\text{m}$ オーダーとなってしまう。それに対して透過型電子顕微鏡内でのEDX分析は, 試料がすでに薄片化されているため, 試料内部での電子線散乱の影響が無視できる。その結果, 空間分解能はほぼ設定された初期の電子線プローブ径(本実験では5nm)に一致し, ナノ領域からの組成に関する情報を得ることができる。

図24の1からのEDXスペクトルでは1.74eVの位置に高強度のピークが見られる。これはSiの $K\alpha$ 線のエネルギー値に一致する。また2.12eVの小さなピークはAuの $M\alpha$ 線に一致するが, これはTEM観察試料作成時に1層に混入したものと考えられる(試料調製は機械研磨の後, Arイオン研磨で行っている。このイオン研磨の際に他元素の混入が起こりやすい)。よって1層はSiのみによって形成されていると結論できる。

次に, 2層から測定されたEDXスペクトルにおいて, 主なピークはそれぞれAu: $M\alpha$ 線(2.12eV),  $L\alpha$ 線(9.71eV),  $L\beta$ 線(11.44eV), およびSi: $K\alpha$ 線(1.74eV)と同定された。これらの結果から, 2層は主成分のAuで形成されておりそれに加えてわずかながらSiが含まれていることがわかった。

通常Si-Au接触界面に加熱処理を施した場合, 両元素の相互拡散が起こることが一般に知られている<sup>52)-55)</sup>。しかしながら, 今回の実験結果ではAu原子がSi中に拡散した形跡は見られず, Si原子のみがAuの中へ拡散した一方向拡散が起きていることを示唆している。

さらに1層の部分の拡大高分解TEM像を観察すると, その格子像から結晶方位はSi基板と一致することがわかった。これを図25に示す。すなわちドット状のSiが基板上にエピタキシャル成長し, さらにそのSiドットの上にわずかなSiを含んだAu微粒子がのった二層構造体となっていることを示している。

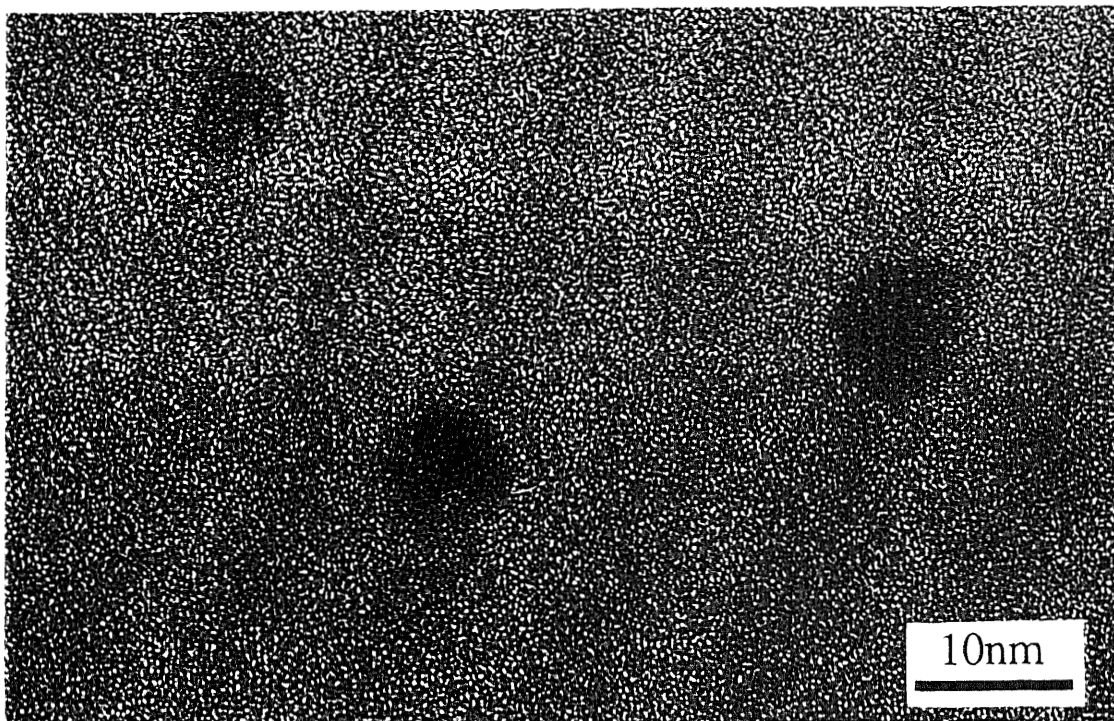


図22 ガス中蒸発法で生成されたAu微粒子 (Ar6Torr)

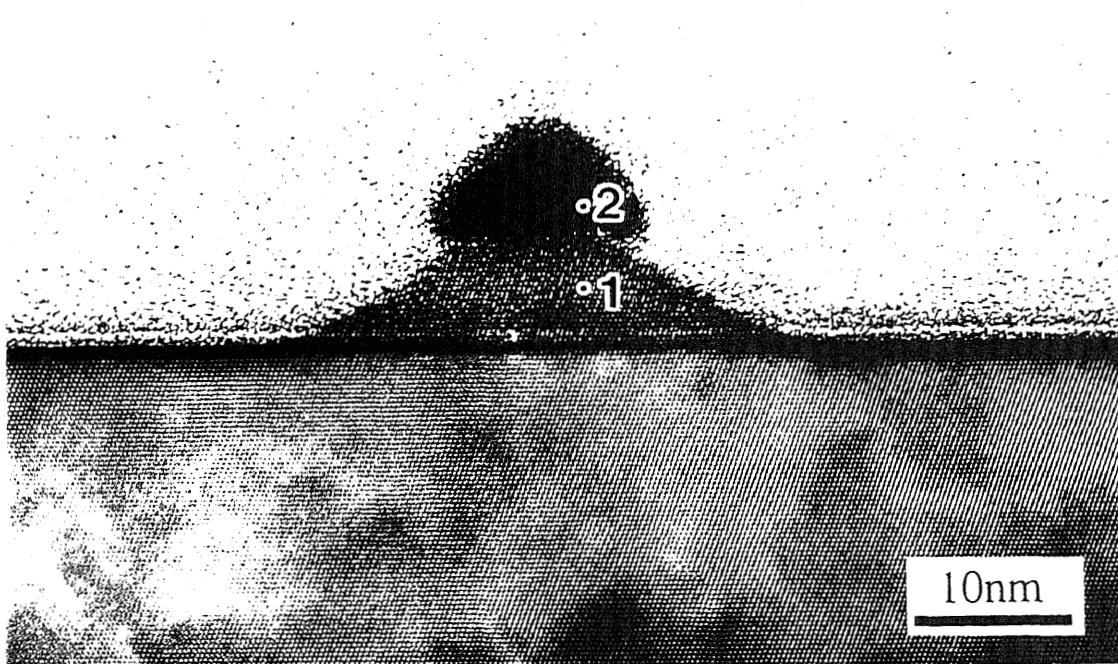


図23 熱処理後の高分解能断面TEM像

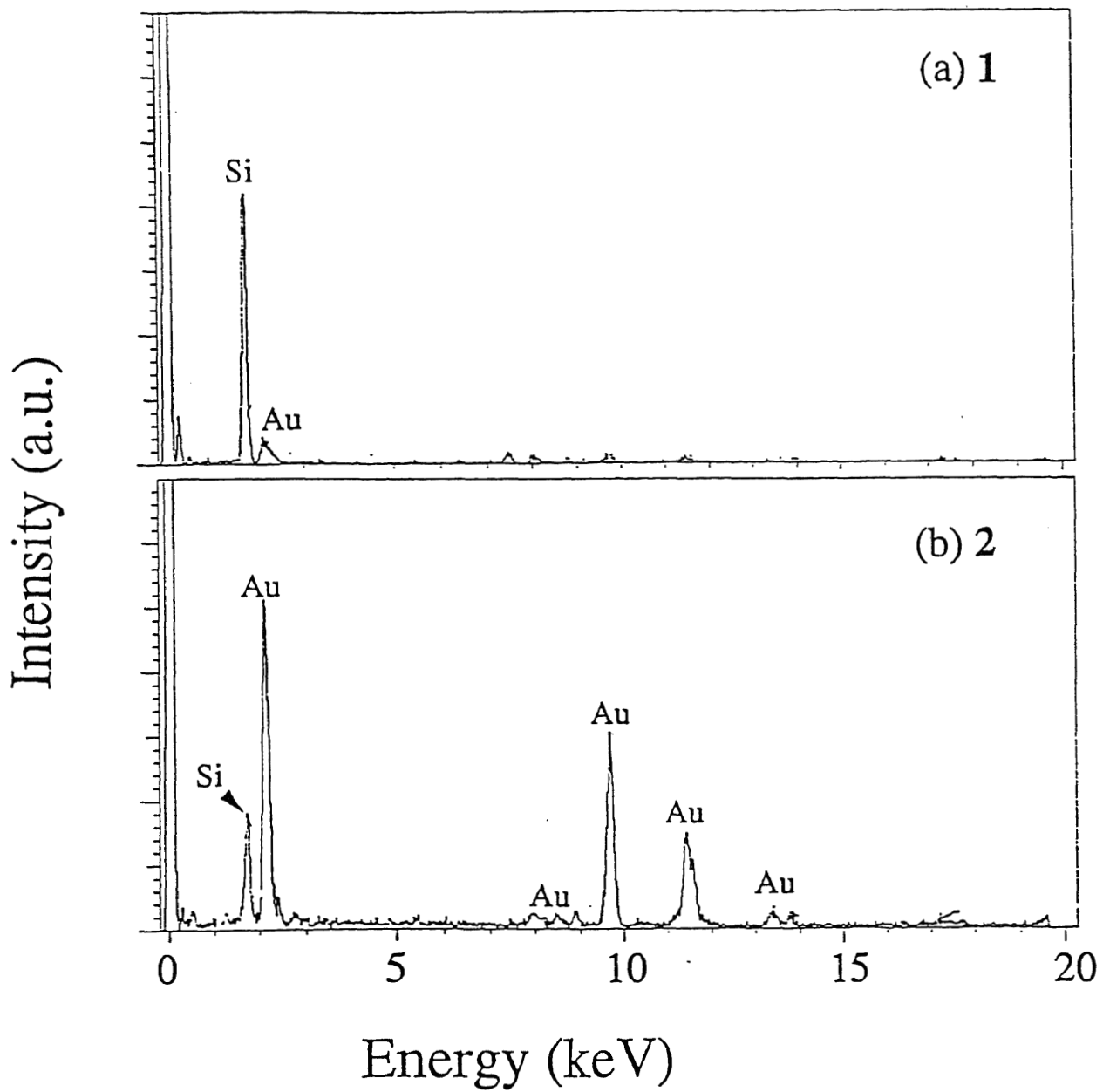


図24 二層構造体から測定されたEDXスペクトル

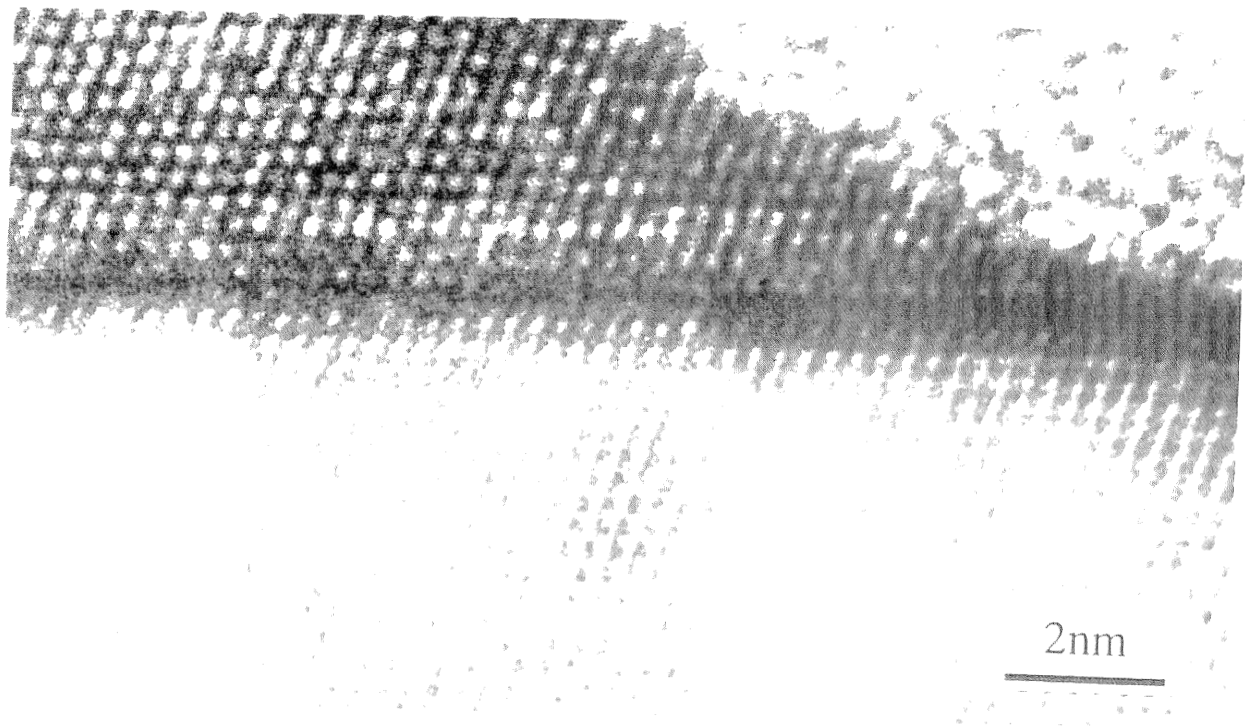


図25 Siドット部の高分解能断面TEM像 (拡大像)

## 2-2-2 突起状Si/Auナノ複合体の生成機構 -表面液滴エピタキシャル成長-

前節のSi/Au複合体の形成機構を調べるため、モデル実験を実施した。ここではSi基板上にMBE法でAuを蒸着させた後、加熱処理しそのSi-Au間の反応性を調べた。Si基板は白木法<sup>56)</sup>にて洗浄した。すなわち有機洗浄後、塩酸/過酸化水素溶液中 (HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 3:1:1)で煮沸洗浄して表面酸化層を形成、超高真空中(2x10<sup>-8</sup>Pa)で950℃x20min.の加熱処理を施して酸化膜を除去し清浄な表面を得た。この基板を400℃に保持しながらKnudsen-CellからAuを蒸着した。このときCell温度は1140℃、蒸着速度は0.157nm/min.とした。蒸着時に基板温度を400℃に保つことによって、AuはStranski-Krastanovモードといわれる機構で成長する<sup>57)</sup>。すなわち、まずwetting layerといわれる単層のAu膜がSi基板表面に形成された後、島状Auが3次元成長する。こうして得られた島状Au/Si基板の試料を、前節で述べたAu微粒子/Si基板と同等の構造体とみなして、以下のような実験を実施して反応性を比較検討した。

図26(a)-(c)にこのas-depositionの試料と加熱処理後の試料の断面TEM像を示す。図26(b)はAu蒸着後そのまま超高真空中800℃で、図26(c)は一旦大気中にさらした後改めて超高真空炉内に導入、同様の800℃での加熱処理を施した。両試料を比較してわかるように、明らかに反応後の構造に差異がみられ、反応機構が異なることを示唆している。

このうち図26(b)の場合には基板上に突起状二層構造体が成長していることがわかる。EDXでの組成分析によって、上層は微量のSiを含んだAu層、下層はSi層であることが確かめられている。なおEDX測定をAu層中数カ所実施したところ、EDXスペクトルでのSiピークとAuピークの強度比は常に一定で、Siの含有量分布はAu層全体にわたって一様であることが確かめられた。また、図27に示すようにSi層の高分解能TEM像を見ると、その結晶方位は基板と同一方向になっている。これらの結果からこの構造は前節でのAu微粒子を用いた場合と本質的に同一の反応機構で形成されたと判断できる。さらに注意すべきこととして、図27中矢印で示したようにSi基板(111)表面と平行に双晶構造が形成されている。

次に図26(c)の場合でも同様に、EDXによる組成分析を数カ所実施した。その結果AuとSiが初期の界面を通してそれぞれの層へ相互拡散していることが確かめられた。またAuとSiは濃度分布があり(基板側ではSiリッチで粒子上部ではAuリッチな組成)、通常報告されているSi-Au間での固相相互拡散が起きていることがわかった。

ここで図26(b), (c)両試料の本質的な相違は、島状Au周辺のSi基板の表面状態にあると考えられる。図26(b)の場合は蒸着から加熱処理まで一連の実験を真空中で行っているため、Si基板表面は清浄である。これに対して図26(c)の場合は一旦大気中にさらすことによって、熱処理時にはSi基板表面が酸化膜で覆われていると考えられる。この結果は、基板表面の状態が違うだけで同じ島状(微粒子状)AuとSi基板間に同じ熱処理を

施しても反応機構が大きく異なってくることを示している。特に突起状に二層構造体を成長させるためには、基板表面が清浄であることが必要条件となる。その一方で表面が酸化膜で被われている場合には、通常のAu薄膜/Si基板間でみられる固相拡散反応が起こるのみである。

以上の実験結果に基づいて、突起状Si/Auナノ複合体の形成機構<sup>58),59)</sup>を以下のように考察した。一連の反応過程を図28に模式的に描いた。

1. Si表面原子を終端している水素原子は800℃の基板温度では表面から脱理して<sup>60)</sup>、清浄な表面が得られる。(図26(b)における基板表面のAu単層は800℃の加熱処理で基板中に拡散するため、やはり清浄Si表面が得られると考えられる<sup>4)</sup>)。さらに、高真空中で加熱処理をした場合、清浄基板表面上をSi原子は活発に表面拡散する<sup>61)</sup>ことが知られている。
2. 表面拡散Si原子はAu微粒子中に固溶し、SiAu合金粒子を形成する。このときSi-Au二元系の共晶温度(363℃)よりも加熱温度(800℃)ははるかに高温であるため、液相のSiAu合金粒子が基板上に形成される<sup>62)</sup>。
3. 冷却時にSi原子がSiAu合金粒子から析出する。すなわちSi-Auの相分離が起きる。このとき析出したSiは基板方位と同方位をもってドット状に成長する。つまり共晶反応を利用したSiの液相エピタキシャル成長といえる。
4. 室温まで冷却した段階ではSiとAuは相分離して二層構造体を形成する。ただし、わずかなSi原子はAu粒子中に残留し、これがEDXで測定される。

上記のメカニズムであれば、以下のようにすべての実験結果をうまく説明することができる。

まず、平坦な基板表面上に突起状にSiドットが成長しており、何ら基板表面にくぼみが見られないことから、Si原子は基板内部から移動したのではなく表面の広い範囲から移動してきたとしか考えられない。すなわち表面拡散である。このため基板表面が清浄でなければSi原子が表面を拡散することはできず、今回得られたような突起状構造体には成長できない。アモルファスSiでの報告例になるが、表面を清浄にして高真空中で約600℃の熱処理を施すと、表面拡散するSi原子どおしが凝集核を形成し、表面から結晶化が進行することが知られている<sup>61)</sup>。そのような状況で、Au微粒子が基板表面に存在すると表面を拡散するSi原子を取り込む「核」になりSiAu合金粒子を形成することは充分あり得ると考えられる。

表面拡散を抑制するのは、必ずしも図26(c)の場合のように表面酸化膜である必要はない。炭化水素系のcontaminationや、あるいはAu自身が表面を覆っても同様の抑制効果があると考えられる。つまり通常見られるAu薄膜とSi基板間での固相相互拡散であ

り、図26(c)で見られた相互拡散はこれと全く同じ反応機構の結果といえる。

また、表面拡散する原子はバルク固体の原子よりもはるかに大きな易動度、あるいは拡散係数をもつことが予想される。そのため固体どおしのSi基板とAu微粒子間の相互拡散よりも、優先的にAu粒子へ取り込まれ合金粒子を形成する。すなわちSi原子の一方向拡散が起きていると考えられる。

Au層中に微量のSiが固溶しており、そのSi原子が一様に分布していたことから加熱処理時にはSiAu合金粒子は液相状態にあったと考えられる。仮に固相状態であれば両元素の拡散係数が液相状態ほど高くないため、図25(c)の場合のように両元素がそれぞれ濃度分布を示すはずである。つまり800℃の加熱処理時には、Si基板-SiAu合金粒子の固液界面を形成し熱力学的に平衡状態にあると思われる。

冷却時に液状SiAu合金粒子から徐々にSi原子が析出するにつれ、組成はよりAuリッチな方向に変化しつつ、さらに合金粒子の粒径は減少すると考えられる。Siドットの形状が裾を引いた円錐状になるのはその結果である。

以上のことから考えても、図26の(b)と(c)を比較した場合、液相と固相、一方向拡散と相互拡散、二相分離構造と固溶相構造と全く異なる様相を呈している。

図27で観察された{111}面の双晶構造はSi結晶が成長する際に容易に形成される。これは{111}面と180℃回転した{TTT}面は結晶学的には全く同等なので、{111}面に双晶が形成されやすいためである<sup>63),64)</sup>。特にこの双晶が基板表面と平行に形成されているということは、平坦な固液界面からlayer by layerでSiドットが基板上に成長したことを示唆している。その際、Si基板の結晶方位を反映しながらSiドットが成長するため、基板とエピタキシャルな方位関係を持つことになる。

これまでも既にSiと共晶反応を示す金属を利用した固相・液相エピタキシャル成長はよく知られている<sup>65)-67)</sup>。ここでの反応機構もAu微粒子をSi原子の移動媒体として用いた液相エピタキシャル成長である。しかしながら今回のように金属の形態をナノオーダーの微粒子とし、さらにSi原子の表面拡散といった要因を加えることによって、従来報告されていたものとは全く異なる反応機構が働き、その結果ドット上のSi/Auナノ複合体の形成に至ったといえる。そこでこの反応機構を表面液滴エピタキシャル成長(Surface Droplet Epitaxy: SDE)と呼ぶこととする。

ここで注目すべきこととして、図22の上部Au粒子と下部Siドットの体積比を計算するとおおよそSi/Au=3.4となることがあげられる<sup>59)</sup>。ここから加熱時の液相SiAu合金粒子の組成を見積もるとSi 77 at.%となり、相図から予想される800℃での平衡組成比よりも2倍以上大きいことになる。換言すれば比較的低温度でSi過剰な合金粒子が形成されたといえる。このSi-Auでの固相界面反応では共晶点より低い温度においてでも、例えば100℃程度の加熱処理でもSiがAu中に容易に固溶・拡散することがすでに多く報告されている<sup>4),52)-55)</sup>。固相での拡散においても、このように相図からの見積りを上回る

Siの固溶が起きている。さらに今回見いだされた表面液滴エピタキシャル成長では表面拡散するSi原子は固相のSi原子と比較してはるかに大きな易動度を持っていることが予想される。それがSiの特異的な溶解度の高さの原因となったと考えられる。またナノスケールの異種金属微粒子間における合金化反応においては、バルク材料とは比較にならないほど急速な合金相の形成、あるいは低温での高い固溶度を示す例も報告されている<sup>66)-68)</sup>。これは粒径が減少すると、そのサイズ効果として系全体の自由エネルギーに対する界面エネルギーの寄与が多くなることや微粒子の構造不安定性が増すことが原因とされている。本研究における結果は、以上のような表面拡散Si原子の高い易動度とAu微粒子のサイズ効果の両面が寄与していると思われる。

元来、相図は熱的平衡状態を保ちつつゆっくりと反応させたときに各温度で現れる相平衡状態を書き表したものである。これに対して、ここでの反応機構は非平衡状態での反応である。界面エネルギーや構造不安定性、あるいは各原子の高い移動度といった要因が加わったとき、相図から予想されるものとは異なった反応相が現れても不思議ではない。実際前述した様にSi/Auは共晶点以下でも容易に固溶相を形成する。また前節のNiシリサイドの場合でも、Si-Ni二元系の相図では多くの相が示されているにもかかわらず<sup>62)</sup>、実際にSi基板/Ni薄膜間の界面反応で得られる相はNi<sub>2</sub>Si、NiSiおよびNiSi<sub>2</sub>の三相しかない<sup>4)</sup>。一般に界面反応は熱力学的に非平衡状態下で進行する反応である。それに対して相図で表されている反応相の存在は界面反応を理解する上での簡単な指針程度と捉えた方が妥当であろうと考える。

また、正確に言うと図23で観察されているSi基板の表面は初期の表面、すなわち熱処理前の表面とは異なる。上記のSi/Auの体積比と図22で見られるAu微粒子の平均粒径とその数密度から計算すると、Si表面層の6-7層分が加熱処理中にAu微粒子内に取り込まれSiAu合金粒子を形成し<sup>59)</sup>、冷却時にSiドットとして基板上に再成長したと見積もることができる。つまりSi極薄膜とAu微粒子といたいずれもナノスケールの材料を拡散・固溶・相分離といった自己組織的課程を経てSi/Auナノ複合体を組み立てた、ということができる。ここでいう自己組織的課程とは従来技術であるエッチングやリソグラフィといった外的加工を施さずに、自発的にナノ複合体が形作られていく過程を指す。



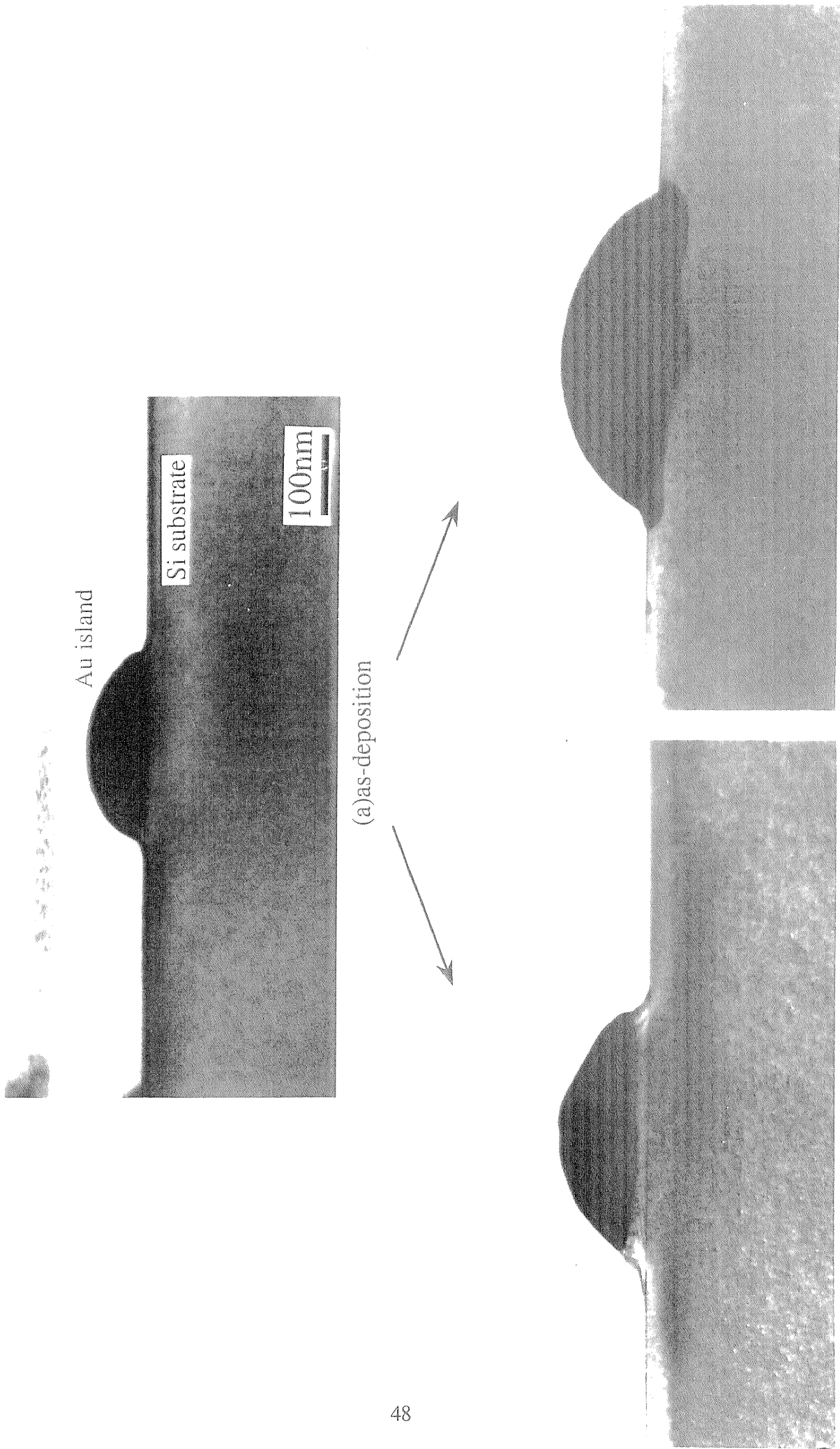


図26 MBE法でSi基板上に蒸着された島状Auの断面TEM像

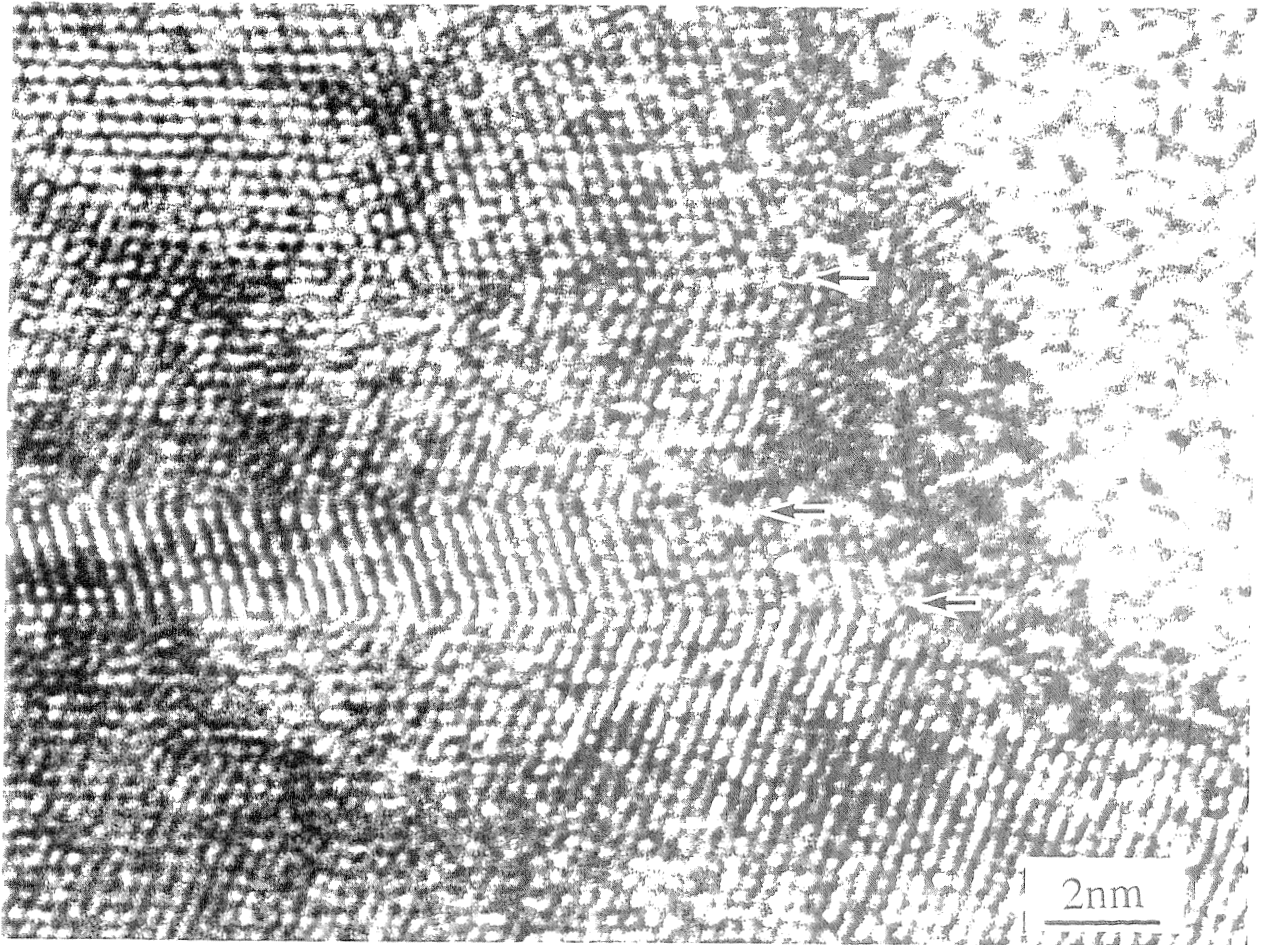
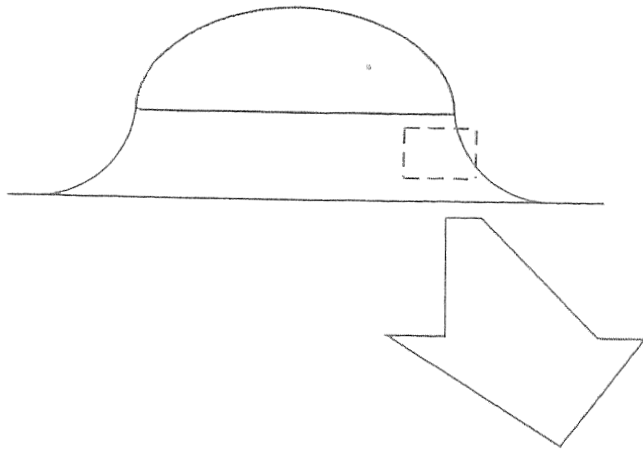


図27 Si層中の高分解能断面TEM像 (双晶構造を矢印で示している)

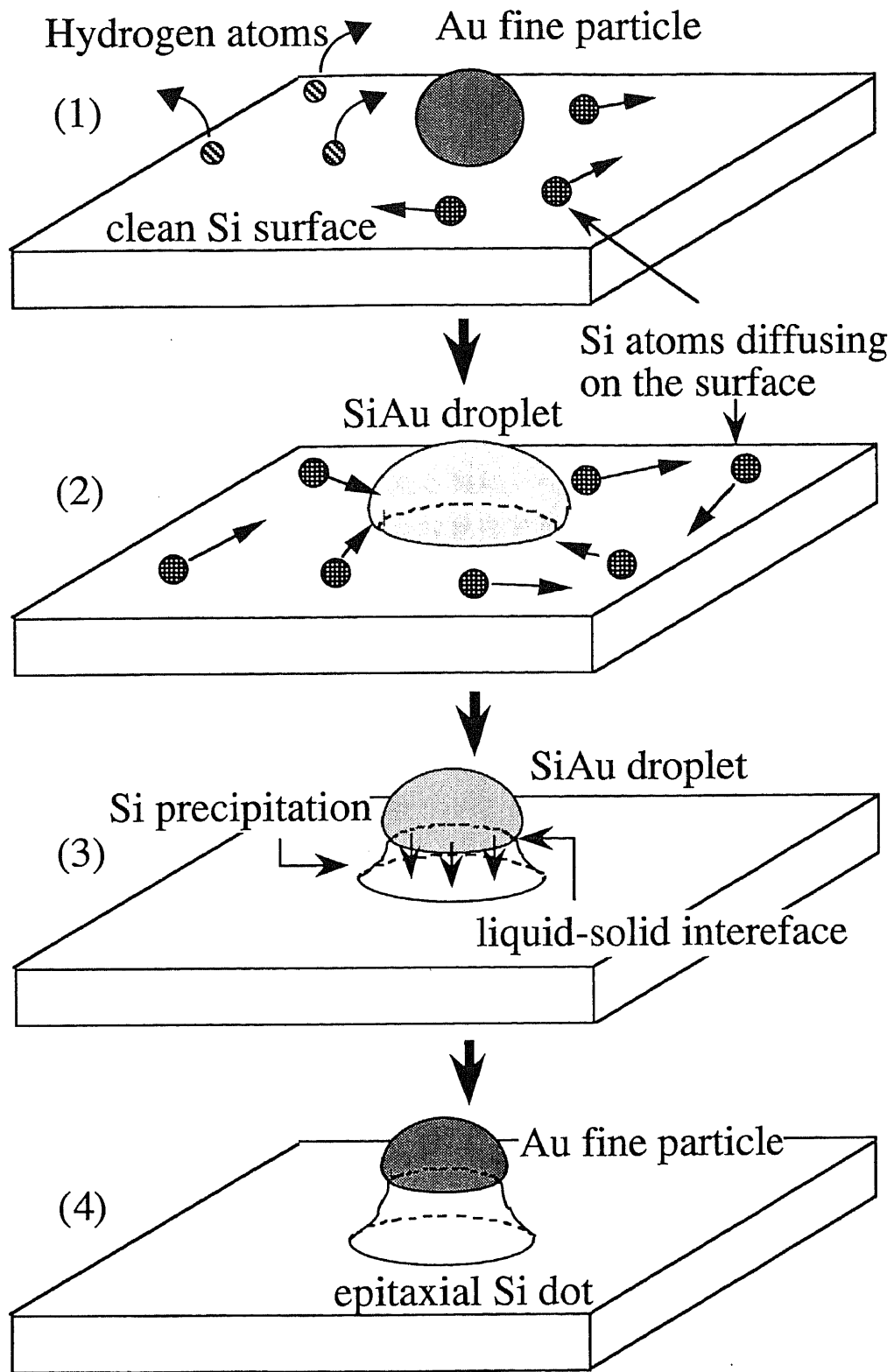


図28 突起状Si/Auナノ複合体の生成機構  
-表面液滴エピタキシャル成長-

### 2-2-3 突起状Si/金属ナノ複合体の格子像解析

次にAu微粒子の径をさらに小さくした場合の構造解析の結果を示す。図29(a), (b)はアルゴンガス圧2Torrの中で生成されたAu微粒子と熱処理後の断面TEM像である。アルゴンガス圧が減少したため、Au微粒子の粒径は図22と比べて明らかに減少しており平均的には約3nmとなっている。

ここで図29(b)では、Siドットに加えてAu微粒子の格子像も明瞭に観察される。その格子像を見るとSiドットだけではなく、このAu微粒子もまたSi基板と同じ結晶方位を持っていることがわかる。すなわちエピタキシャルな結晶方位関係を持ったSi/Au界面が得られたことになる。前述したとおり、一般にSi/Au界面ではその共晶温度(363℃)より低い温度の熱処理で拡散層を容易に形成することが知られている。つまり平坦でかつエピタキシャルなSi/Au界面は得られないとされてきた。これに対して、本手法で形成されたSi/Au界面は原子レベルで平坦・急峻でかつエピタキシャル関係を持っていることが見いだされたことになる。

ここでSi/Au界面に注目すると、矢印に示した位置に刃状転位が存在している。元来、SiとAuの格子定数を比較すると約25%の差異がある。この差異からするとSiの3格子間隔に対しAuの4格子間隔分の距離がほぼ一致することになる。すなわち、Auは4格子面中に1格子面がextra planeとして刃状転位を形成すれば、ちょうど格子ミスマッチが緩和されることになる。しかしながら図29(b)に示したように転位はわずかにひとつしか観察されていない。

次にAu微粒子の{111}面の格子間隔をみると約0.263nmとなっており、これはバルク材料のそれより12%も大きな値となっている。通常透過型電子顕微鏡の倍率は±10%近い誤差を含んでいるためTEM像から正確な格子定数の決定はできない。ここでは同じ像中のSi{111}面間隔を正確な「目盛」として利用し、上記のAu微粒子の格子間隔を割り出した。

以上の結果を考え合わせると、Si-Au間の格子ミスマッチを緩和して、エピタキシャル界面を形成するための機構として、刃状転位の導入に加えてAu微粒子の格子間隔の増加が起きたと考えられる。むしろこのTEM像からは格子間隔の増加がミスマッチ緩和機構の主要因といえる。

同様の断面TEM像を図30(a)に示す。これもやはり図29(a)で示したAu微粒子をSi基板上に蒸着、800℃で加熱処理することによって得ている。このTEM像において特徴的なことは、Au微粒子の表面が比較的低指数の結晶面で囲まれていることである。なお結晶方位関係を明瞭にするため、マルチスライス法で計算されたAuの格子像を図中に示している。この構造の模式図を図30(b)に示す。Au微粒子は{111}面および{100}面で囲まれている。すなわちファセッティング（晶癖）が起きていることを示している。

金属微粒子において、そのサイズがナノオーダーになると表面のファセッティングが起きることが知られている。これは単純な球状となって表面積を最小にすることよりも、表面を比較的low index面として単位面積当たりの原子数を減少させた方が表面エネルギー的により低くなるためである<sup>69), 70)</sup>。

ここで観察された微細構造、すなわちエピタキシャルSi/Au界面の形成、ミスマッチ転位の減少、格子間隔の増加、Au微粒子表面のファセッティング等は、Au微粒子が3nm程度の極微小な場合にのみに特徴的に観察されている。特に10%以上の格子定数の増加は、バルク材料において起こるとはとうてい考えられない。これはSi/Auナノ複合体全体のエネルギーを最小化するために取られた一種のサイズ効果と考えている。すなわち格子定数を広げた結果生じるAuの内部エネルギーの増加分よりも、結晶方位を揃えてかつ格子ミスマッチをなくした結果の界面エネルギー減少分が上回ったと解釈できる。さらに刃状転位の数を減らして転位エネルギーを減少させる効果もはたらいっていると考えられる。

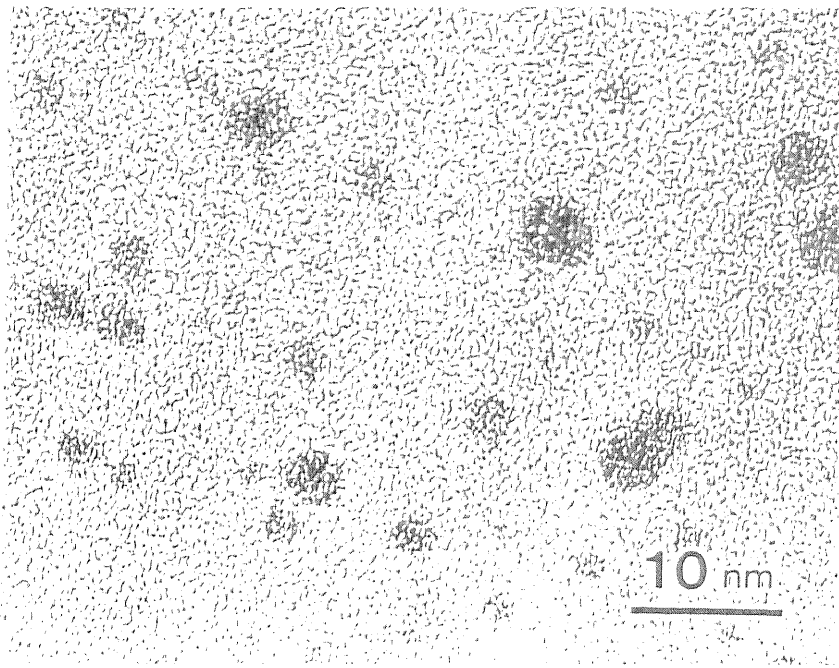
ところで、図23で示したSi/Auナノ複合体においてもエネルギーを最小化するためにとられたと思われる特徴的構造がみられる。このTEM像ではAu微粒子がちょうどキノコのカサの様にSiドットの上ののっている。Si/Au界面近傍部分を拡大したTEM像とその模式図を図31に示す。図中矢印で示したように界面部分が括れたような構造となっている。これはSi/Au界面エネルギーがSiおよびAuの表面エネルギーよりも比較的高いためその面積を極小にし、Au微粒子が球状になった結果増加する表面エネルギー分を補償していると考えられる。

これまで述べてきたように、表面液滴エピタキシャル成長は、原理的に共晶反応を起こす組み合わせであればどんな基板と微粒子でも可能であるはずである。ただし実際には所定の加熱温度での基板原子の拡散係数と微粒子との固溶度が低ければ反応は起き得ないであろうし、また微粒子の蒸気圧の関係から熱処理温度には上限がでてくる。特に金属微粒子はサイズがナノオーダーになると融点降下が起こることが知られている<sup>69)</sup>。これらの条件を考えるとすべての共晶系で同様の反応機構が見い出されるとは限らない。ここでは他の共晶二元系でナノ複合体が形成できた例として、Si/Ag二元系での同様の実験結果を示す。

図32には熱処理後の断面TEM像を示す。上層部がAg微粒子、下層部がSiドットでいずれもSi基板の結晶方位を反映したエピタキシャル成長をしている。このときAg微粒子はアルゴンガス圧4Torrの中で蒸発・生成し、その結果粒径約5-7nm径の微粒子が得られた。ここで示した構造を得るためには950°Cx30minの加熱処理を必要とした。これはまずSi-Ag二元系での共晶温度が865°CとSi-Au系に比べてはるかに高温であることが主な原因であろう<sup>62)</sup>。また共晶点以上でのSiのAg中への固溶度もAuの場合と比較して低く、共晶点でSi 11at.%となっている (Si-Au系ではSi 19at.%。前節で相図からは定

量的な考察はできないと述べたが、定性的な比較議論では相図も充分有効と考える) ことも要因と考えられる。

図32中、界面に沿って矢印で示したようにほぼ等間隔で刃状転位が観察されている。Si-Au系での議論と同様、SiとAgでも約25%の格子ミスマッチがあるため、転位の導入のみで格子ミスマッチを緩和するためにはSi/Ag界面に沿って8つの転位が必要となる<sup>72)-74)</sup>。これは格子像ではAg{111}面が32面観察されているので、32格子面のうち1/4が extra plane, つまり刃状転位を形成すると8つの転位が必要になるということである。しかしながら、この像では合計6つの転位しかみられない。そこでAg{111}面の格子間隔を測定すると0.250nmとなっており約6%増加していることがわかった。この増加分はちょうど二つの転位不足分を補っており、ここでも転位の導入と格子間隔の増加の両面からSi-Ag間の格子ミスマッチを緩和していることがわかる。

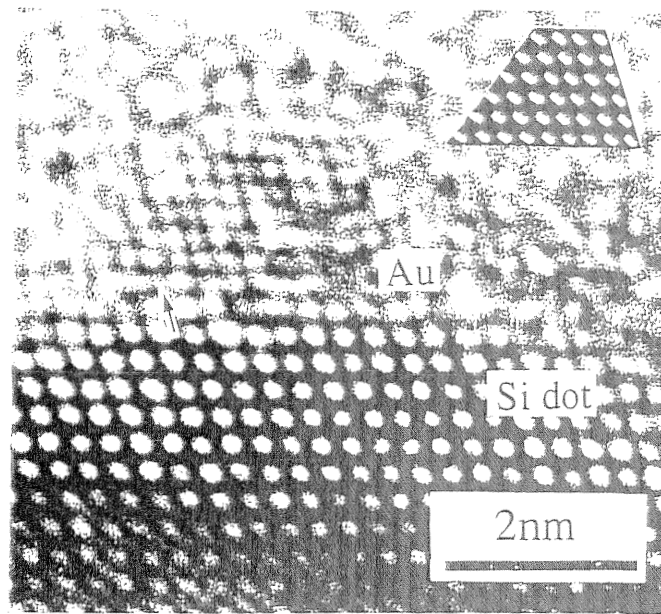


(a) Au nanoparticles

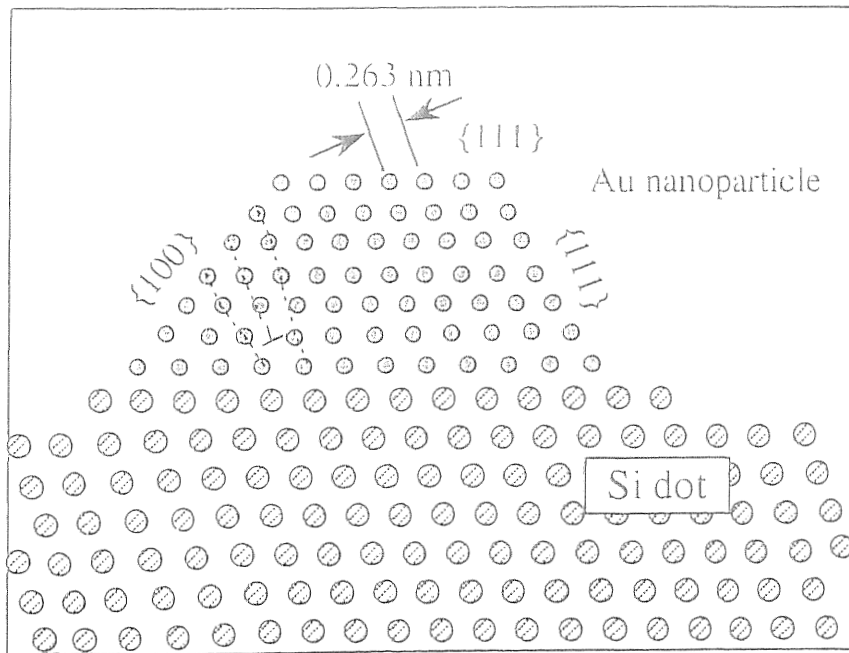


(b) Si/Au nanostructure after heat-treatment

図29 ガス中蒸発法で生成されたAu微粒子(Ar 2Torr)と熱処理後の断面TEM像  
-平坦なエピタキシャルAu/Si界面と刃状転位 (矢印) -



(a) Cross-sectional TEM image



(b) Schematic illustration of Si/Au composite nanostructure.

図30 Si/Auナノ複合体の高分解能TEM像とその模式図  
-表面ファセッティングと格子定数の増加(0.236nm)-



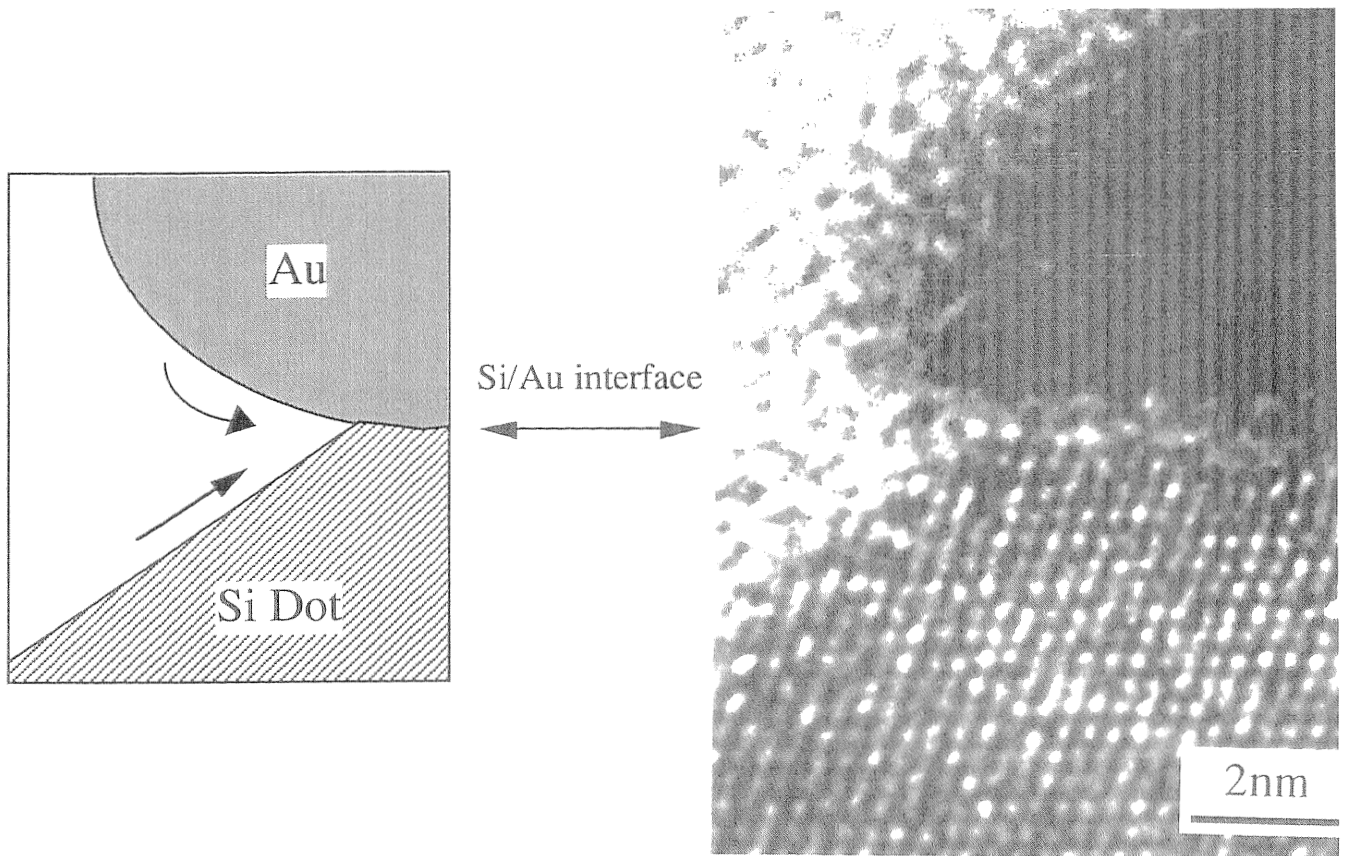


図31 Si/Au界面近傍の断面TEM像

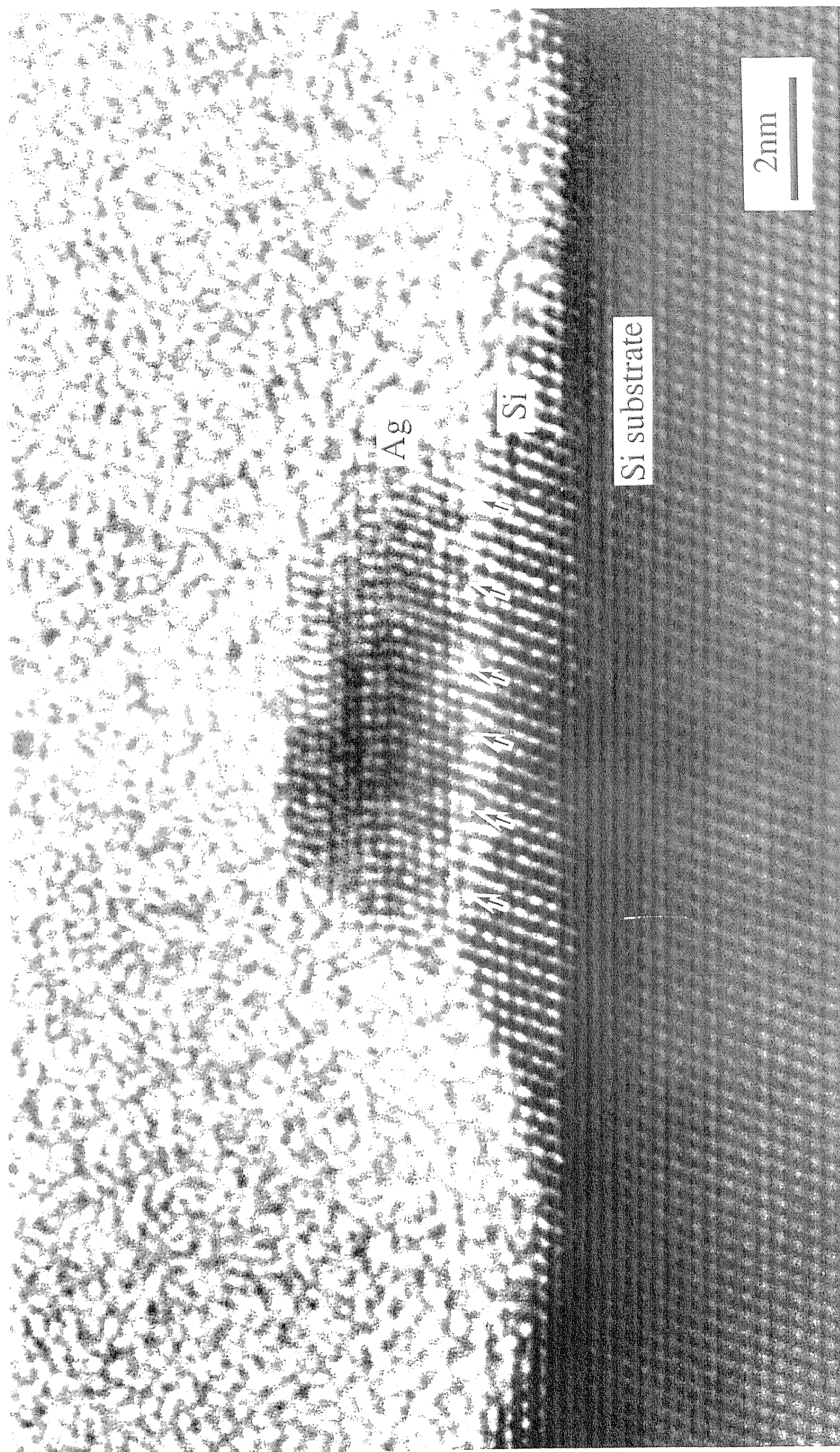


図32 突起状Si/Agナノ複合体の高分解能断面TEM像  
-平坦なエピタキシャルAg/Si界面と刃状転位 (矢印) -

#### 2-2-4 結言

以上、ナノスケールでの半導体/金属ヘテロ接合界面構築を目的に、金属微粒子とSi基板の反応を検討した。組成と構造の解析結果と、さらにはMBEを用いたモデル実験の結果から、突起状Si/Auナノ複合体の形成機構を考察した。その結果、Si原子の表面拡散が関与した液相エピタキシャル成長であることが判明し、これを表面液滴エピタキシャル成長と名付けた。ここでは金属微粒子とSi基板表面層といったいずれもナノスケールの材料を拡散・固溶・相分離などの課程を通して突起状の構造体に組み立てたといえる。

ここで見いだされた反応機構を利用すればナノ領域で半導体/金属のヘテロ界面が形成できるであろう。従来のリソグラフィやエッチングといった加工技術をなんら用いない自己組織的なプロセスで形成されていることを特徴としており、将来的には金属微粒子を任意の位置に蒸着できる技術と組み合わせることができれば<sup>75)</sup>、ナノスケールのパターンニング技術や電極形成技術等への応用も十分に期待できる。また今回はSi表面層がSiドットとしてSi基板上に再成長されたわけであるが、Si基板上に、例えばGe薄膜を製膜し、その後にAu微粒子を蒸着し熱処理を施せば、GeドットがSi基板上に形成されることになる（もちろん熱処理温度、時間等を充分制御する必要があるであろう）。このようなヘテロドットの形成に成功すれば量子サイズ効果の発現も期待でき、メゾスコピック領域での機能性デバイスの新規設計技術として発展しうるであろう。

## 2-3. SiO<sub>2</sub>マトリクス中でのSi微粒子成長機構

### 2-3-1 SiO<sub>2</sub>膜で挟まれたa-Si薄膜の結晶成長

ナノ領域での複合材料形成技術の検討は、単に従来のデバイスの高密度化からだけでなく量子サイズ効果の発現といった観点からも重要課題となっている。そこで、ここでは近年発光素子として期待されているSi微粒子の成長制御と成長機構を検討し、さらに高分解能TEM像によるSi微粒子の原子レベルでの構造評価も併せて実施する。特に本研究ではSi/SiO<sub>2</sub>複合系を取り扱う。この場合では結晶成長にSi/SiO<sub>2</sub>界面の影響を考慮する必要がある、成長制御の可能性を含んでいる。

まずa-Si/SiO<sub>2</sub>界面が与える結晶成長への影響を明確に議論するため、単純なモデルケースとしてSiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層膜の場合を取り扱う。このようにSiO<sub>2</sub>で挟まれたアモルファスSi(a-Si)が、加熱処理によってどのように結晶化するか考察し、Si微粒子の成長制御の可能性を検討していく。

実験結果を考察する前に、SiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層膜中のa-Siの結晶化機構を熱力学的に考察してみる<sup>7)</sup>。まずa-Siの膜厚の膜厚をdとする。Si結晶粒径がa-Siの膜厚より小さい場合には界面の影響は全くなく、通常のa-Siの結晶化過程になる。しかし、結晶化が進み結晶粒径がa-Siの膜厚dに到達した時点で、界面エネルギー変化を考慮する必要性が生じてくる。ここでいう界面エネルギー変化とは、結晶化以前ではa-Si/SiO<sub>2</sub>界面であったものが結晶化することによってc-Si/SiO<sub>2</sub>界面に変化したときの界面エネルギー変化を指す(以後Si結晶粒をc-Siと書き表す)。それぞれの場合について結晶化に伴う自由エネルギー変化を $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$ とすると以下の式で書き表せる。

$$\Delta G_1 = (4/3)\pi r^3 \Delta H_{ac} + 4\pi r^2 \sigma_{ac} + C \quad \text{--- (1)}$$

$$\Delta G_2 = \pi r^2 d \Delta H_{ac} + 2\pi r d \sigma_{ac} + 2\pi r^2 (\sigma_{co} - \sigma_{ao}) + C \quad \text{--- (2)}$$

(1)式は結晶粒径rがa-Si膜厚dより小さい場合、(2)式はdより大きい場合の自由エネルギー変化を表している。それぞれ議論を単純化するためSi結晶粒の形状は(1)式においては球形、(2)式においては円柱状として書き表している。

ここで $\Delta H_{ac}$ は結晶化に伴うSiの内部エネルギー変化、 $\sigma_{ac}$ 、 $\sigma_{co}$ 、 $\sigma_{ao}$ はそれぞれa-Si/c-Si、c-Si/SiO<sub>2</sub>、a-Si/SiO<sub>2</sub>の単位面積当たりの界面エネルギー、rはc-Si粒径を表す。またCは(1)、(2)両式を結ぶ定数になり、 $r=d/2$ のとき $\Delta G_1 = \Delta G_2$ として、

$$C = -\pi d^3 \Delta H_{ac} / 12 - \pi d^2 (\sigma_{co} - \sigma_{ao}) / 2$$

とかける。結晶化の初期段階でc-Siの粒径 $r$ が膜厚 $d$ 以下の時は(1)式に従うが、結晶化が進み粒径 $r$ が $d$ 以上になったときには(2)式に結晶成長は支配される。ここで $r=d/2$ に達したときの $\Delta G_2$ の微分係数が正の場合、結晶成長に伴いエネルギーが増加することになり、結晶成長が停止することになる。逆に $\Delta G_2$ の微分係数が負の場合では、連続的に結晶成長が進むことになる。

試料の模式図および自由エネルギー変化の変化を図33に示す。特に成長が停止する場合、すなわち $\partial\Delta G_2(d/2)/\partial r > 0$ の場合、(2)式から以下のように書き表せる。

$$\sigma_{co}-\sigma_{ao} > -\Delta H_{ac}(d/2)-\sigma_{ac} \quad \text{--- (3)}$$

左辺はSi/SiO<sub>2</sub>界面エネルギーの変化量、右辺はSi自体に関するエネルギー変化を示している。この式で注目すべきことは右辺にa-Siの膜厚 $d$ が含まれていることである。つまり他の変数は物質固有の物性として既定の値となるが、 $d$ を人為的に変化させることによってSi結晶粒の成長を途中で停止させるか、あるいは連続的に成長させるか制御できることを意味している。特に左辺の界面エネルギー変化量が大きい場合、すなわち結晶化することによってSi/SiO<sub>2</sub>界面エネルギーが増加量が多い場合では結晶化が停止しやすいことを示している。また $\Delta H_{ac}$ は負の値を持つから、膜厚 $d$ を減少させた場合には成長した結晶粒径が膜厚 $d$ に達したとき( $r=d/2$ になったとき)、その成長が停止することになる。

以上の考察から、Si結晶粒の成長がSi/SiO<sub>2</sub>界面の存在で制御しうることが示された。次にこの結晶成長制御性を実験的に確かめるため、a-Siの膜厚 $d$ を変えたSiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層膜を作製し、加熱処理を施したときの結晶成長の様子をTEMで観察した。

基板は石英ガラス基板を用い、その上に背圧が $6 \times 10^{-4}$ Paの真空中でSiO<sub>2</sub>、Si、SiO<sub>2</sub>の順に3層連続して製膜した。SiO<sub>2</sub>はrfスパッタ法、a-Siはdcスパッタ法でそれぞれ製膜している。スパッタガスはSiO<sub>2</sub>のとき酸素を含んだアルゴンガス、Siのときは純粋なアルゴンガスとした。

a-Siの膜厚が50nmと10nmの場合についてArガス雰囲気中で700°Cx20hrの熱処理を施した試料についてplan-view TEM像を図34に示す。この観察のための試料調製は、まず一番上層のSiO<sub>2</sub>層を希フッ酸中に浸して除去した後に、石英ガラス基板裏面から機械研磨とイオン研磨によって薄片化し、膜面の側から観察している。

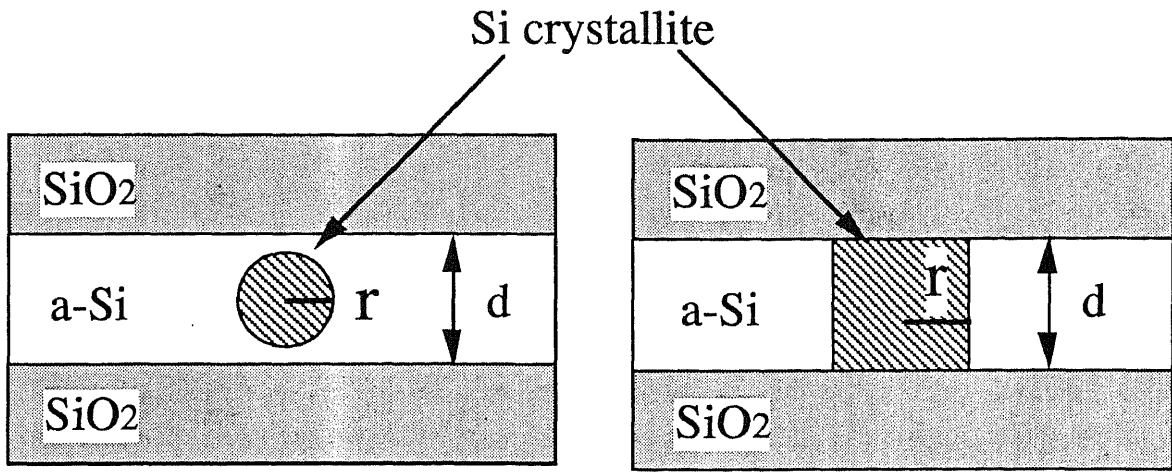
$d=50$ nmの場合は結晶粒径を明瞭に観察するため、明視野像で観察している。図中矢印で示したように粒径200nm程度の結晶粒が多く観察されている。これはa-Siの初期膜厚よりも4倍の大きさにまで成長していることになり、Si結晶粒が連続成長していることを示している。これは膜厚 $d$ を増加させることによって、

$$\sigma_{co}-\sigma_{ao} < -\Delta H_{ac}(d/2)-\sigma_{ac} \quad \text{--- (3)'}$$

となっていて、右辺の界面エネルギー増加分よりも左辺の内部エネルギーの減少分（つまり $-\Delta H_{ac}(d/2)$ の増加分；符号に注意）が上回った結果である。

これに対して、 $d=10\text{nm}$ の場合を見るとSi粒径が約10nmと膜厚と同程度となっている。ここでは結晶粒径が非常に小さいため、その粒径を評価するためには明視野像では不可能で、高分解能TEM像で格子像を観察する必要がある。いくつかの典型的な結晶粒について太線で囲んである。 $d=50\text{nm}$ と比較しても明らかに結晶粒径に差異があり、結晶成長が制御されていることを示している。この場合は界面エネルギーの増加分がブレーキの役目となってその結果、結晶化して内部エネルギーを減少させるよりもアモルファスのままで留まっていた方が総エネルギー的には優位となったためである。

以上のように10nm程度の結晶粒の成長制御ができることが、熱力学的考察と実験結果から示された。このことは量子サイズ効果発現・制御のために有効であると考えられる。次節では実際に量子サイズ効果を示したSiナノ微粒子で、 $\text{SiO}_2$ マトリクス中で成長した場合の構造解析と成長機構を議論する。



$$\Delta G_1 = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta H_{ac} + 4\pi r^2 \sigma_{ac}$$

$$\Delta G_2 = \pi r^2 d \Delta H_{ac} + 2\pi r d \sigma_{ac} + 2\pi r^2 (\sigma_{co} - \sigma_{ao})$$

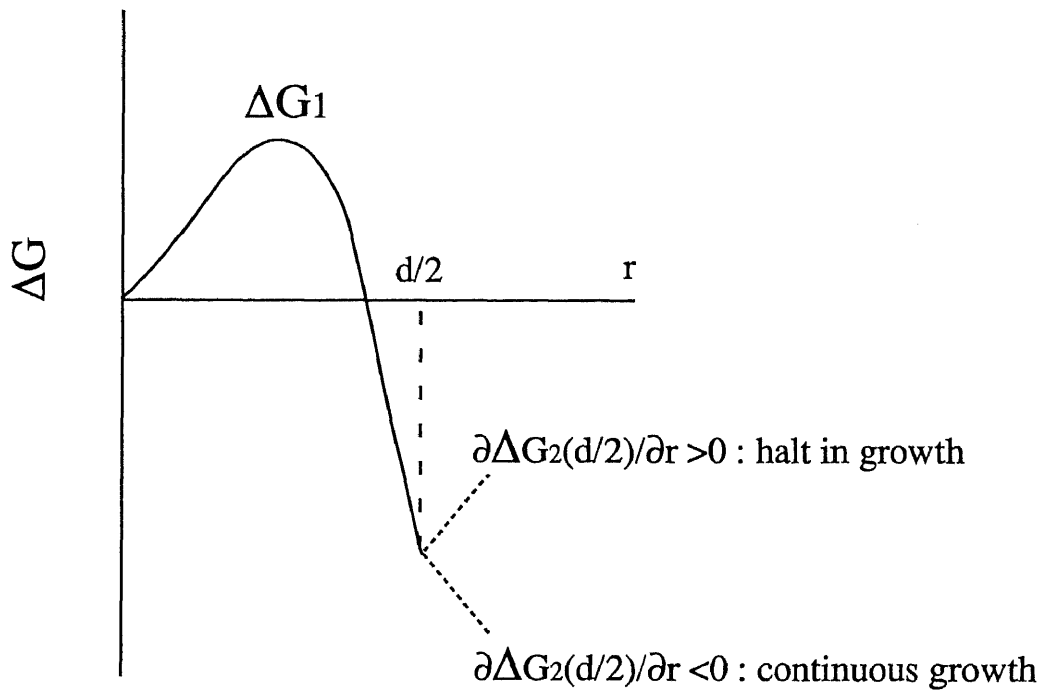
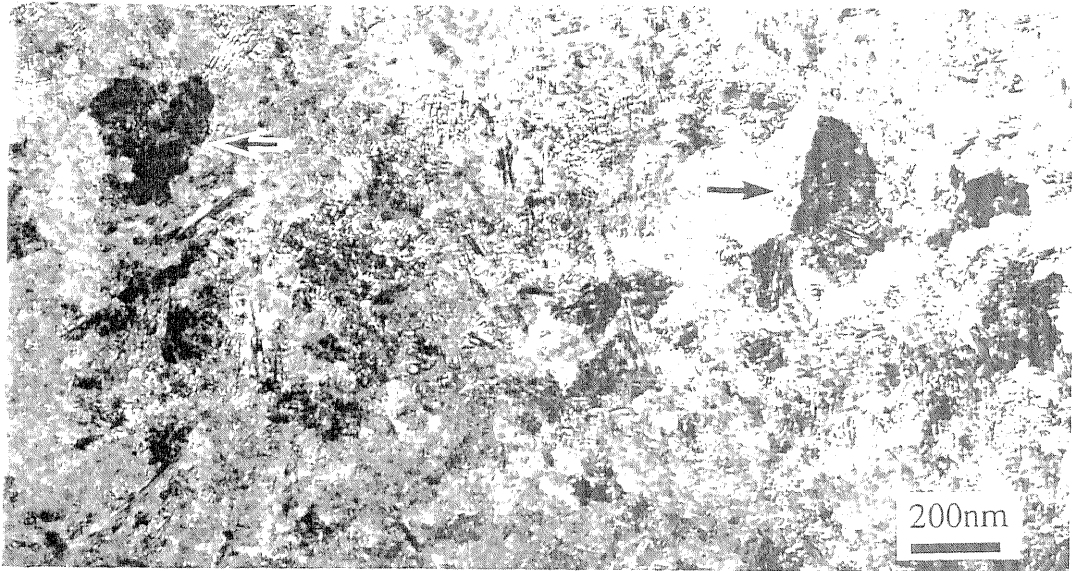
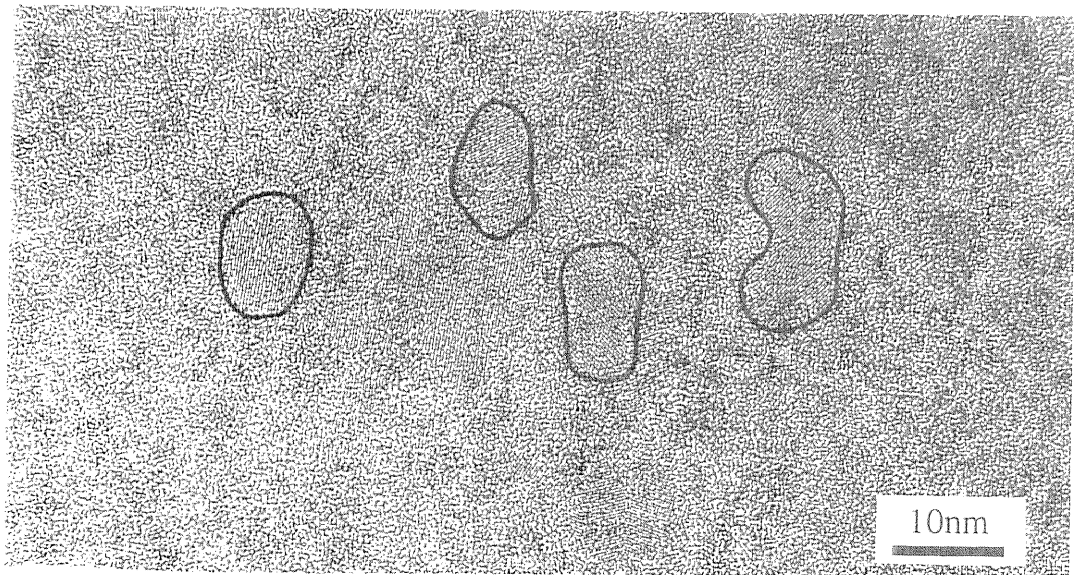


図33. SiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層構造と結晶化に伴う自由エネルギー変化の模式図



(a) a-Si: 50nm



(b) a-Si: 10nm

図34 熱処理後のSiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層膜構造のplan-view TEM像  
(a) a-Si膜厚：50nm      (b) a-Si膜厚：10nm



## 2-3-2 a-SiO<sub>x</sub> (x<2) マトリクス中でのSi微粒子の成長機構

化学量論的組成比よりもSi過剰な組成を持つアモルファスシリコン酸化膜(a-SiO<sub>x</sub>: x<2)中にSi微粒子を生成させた場合の構造解析を示す。a-SiO<sub>x</sub>薄膜はSiH<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>を原料ガスとしたプラズマCVDで、石英基板上に製膜した。膜厚は概ね1.5μm程度とした。このときO<sub>2</sub>の流量を変えることによってa-SiO<sub>x</sub>の組成xを制御している。組成xは電子線プローブ微少分析法(Electron Probe Microanalysis: EPMA)で確認した。こうして製膜されたa-SiO<sub>x</sub>薄膜に高温で加熱処理を施すと著しくPL強度が増加する。組成xを変えた時のPLスペクトルを図35に示す<sup>78)</sup>。PL測定のため、試料はアルゴンイオンレーザー(λ=488.0nm)を用いて励起した。熱処理は窒素雰囲気中で1100°C, 1時間施した。未処理の試料では発光は観察されなかったが、熱処理によって発光強度が増加した発光ピークは組成xに依存している様子がわかる。

このうちx=1.65(SiO<sub>1.65</sub>)とx=1.30(SiO<sub>1.30</sub>)についてTEM観察した結果を図36(a), (b)に示す。TEM観察のためa-SiO<sub>x</sub>薄膜をSi基板上に製膜し、それを断面方向から観察している。これは観察時、電子照射によって試料が帯電して像が揺らぐことを防ぐためである。いずれも非晶質構造の中にナノオーダーの大きさを持った格子像が均一に点在している様子が観察される。典型的な格子像について図中矢印で示している。格子間隔からSi結晶粒であることが同定された。

ここでSi微粒子の生成機構を考えてみる<sup>79)</sup>。a-SiO<sub>x</sub>を熱処理することによって熱力学的に安定で化学量論的な組成のSiO<sub>2</sub>のネットワークがまず形成されるであろう。その一方で、過剰なSi原子は析出される。すなわちSi-SiO<sub>2</sub>の相分離が起こる。もともとSi過剰な組成であるため、熱処理前からSi-Siの結合はあったと考えられる。この一部が凝集核となり、析出されてきたSi原子を取り込みながら微粒子となって成長すると考えられる。よって過剰Si原子が多いほど(xが小さいほど)Si微粒子の数(粒径)は多く(大きく)なることが予想される。事実、SiO<sub>1.65</sub>とSiO<sub>1.30</sub>のTEM像を比較すると後者の試料の方が結晶粒の数密度が大きいことがすぐに理解できる。

そこで統計的データから両試料の定量的比較をする。両試料についての粒径分布とそこから得られた統計的データを図37と表1に示す。いずれの試料の場合もSi微粒子300個以上の粒径を測定している。ここからx=1.30の試料の方が平均粒径、数密度(density)いずれも大きな値となっていることがわかる。これは結晶粒の核となり得るSi-Si結合密度と、そこへ凝集する過剰Si原子の量が多いことに起因する。これは組成xによって粒径制御ができ、ついでには量子サイズ効果の制御ができることを示唆している。実際平均粒径が約36%小さなx=1.65の試料の方が図35に示したPLの発光ピークがより高エネルギー側にシフトしている。これは粒径が小さくなったことによって量子サイズ効果(ここでは電子エネルギー準位の離散化)が顕著になった結果といえる。た

だし、本手法では組成 $x$ を減少させると標準偏差(SD)もまた大きくなり、粒径のばらつきが増加したことを示している。これは発光スペクトルの半値幅の増加につながり、より高度な量子サイズ効果の制御にとって不利であり今後の課題となるであろう。

ここで注目すべきこととして、図35のPLスペクトルにおいて $x=1.80$ の試料でも熱処理後で発光強度が大きく増加していることが挙げられる。この試料については図38に示すように全く結晶構造が観察されていない。仮に1nm（単位胞4つ分、原子数で60-70個）でも結晶構造が形成されていれば、今回使用した透過型電子顕微鏡の分解能であれば格子像を結像するはずである。これは図39に示すようにマルチスライス法で計算された格子像で確認されている（ここでは例としてSi[110]方向から観察されるTEM像で、focusを変えたものを3種示している）。つまりこの試料では結晶粒子は形成されていないのにも関わらず発光強度の増加がみられたことになる。

そこで我々はSiO<sub>1.80</sub>で見られたPLの増加は、アモルファスSi微粒子から発光された結果と解釈した。これまでSi微結晶（ポーラスSiを含む）からの発光においては、Si/SiO<sub>2</sub>界面に形成された欠陥構造が寄与していると考えられている<sup>25),26)</sup>。その考察ではSi微粒子が必ずしも結晶構造をとる必要性があるわけではなく、不規則構造のアモルファスであっても原理的には同等のはずである。実際これまでもa-Si/SiO<sub>2</sub>多重量子井戸構造からの発光も報告されている<sup>80)</sup>。

またこれまでアモルファスSiが結晶化する際にはある一定の粒径以上でないと結晶が進行しない、いわゆる臨界粒径があると報告されている<sup>81),82)</sup>。今回の場合では特にa-Si微粒子の周囲がa-SiO<sub>2</sub>に囲まれた場合の結晶化を以下のように検討した。前節での考察と同様に、結晶粒径 $r$ のアモルファスSi微粒子が結晶化する際の自由エネルギー変化 $\Delta G_3$ は次式で書き表せる。

$$\Delta G_3 = (4/3) \pi r^3 \Delta H_{ac} + 4\pi r^2 (\sigma_{co} - \sigma_{ao}) \quad \text{---(4)}$$

右辺第一項は内部エネルギー変化、第二項は界面エネルギー変化を示す。この $\Delta G_3$ の $r$ に対する挙動は $\Delta G_1$ と同様になる(図33参照)。つまり $r$ が増加したときある一定の値で（ここでは $r = (2/\Delta H_{ac})(\sigma_{ao} - \sigma_{co})$ のとき）極大値をとり、以後一様に減少する。このとき $\Delta G_3$ が負の値になるのは、粒径 $r$ が

$$r_0 = (3/\Delta H_{ac})(\sigma_{ao} - \sigma_{co}) \quad \text{---(5)}$$

以上まで成長したときである。粒径 $r$ が $r_0$ を越えない限り自由エネルギー的に利得が得られず、アモルファス状態のままとどまることになる。この $r_0$ がSiO<sub>2</sub>膜中でアモルファスSiが結晶化するための臨界粒径となる。ここで(5)式はSi微粒子が完全な球形である

と近似して計算しているが、次節で述べるようにa-Siの結晶成長では結晶方位依存性が強く<sup>63)</sup>、特にナノスケールの微粒子の形状に異方性が現れる。また正確にはc-Si/SiO<sub>2</sub>界面エネルギー $\sigma_{co}$ も結晶方位依存性があると考えられる。このため定量的に臨界粒径を議論するためにはこれら異方性を充分考慮する必要がある。なお、図37の粒径分布で示すように1.5nm以下の粒子はほとんど観察されていないことから、今回作製した試料では1.5nm程度が臨界粒径となっていることが予想される。

以上の考察から熱処理後のa-SiO<sub>x</sub>膜中には、結晶化には至らないがSi原子が凝集したアモルファス状の粒子（あるいはクラスター）が存在することが充分予想される。実験結果から臨界粒径を1.5nmとすると、Si原子約500個が凝集して初めて結晶化が起こることになる。このアモルファス状のSi粒子が発光中心となってa-SiO<sub>1.80</sub>でのPL強度を増加させたと考えられる。

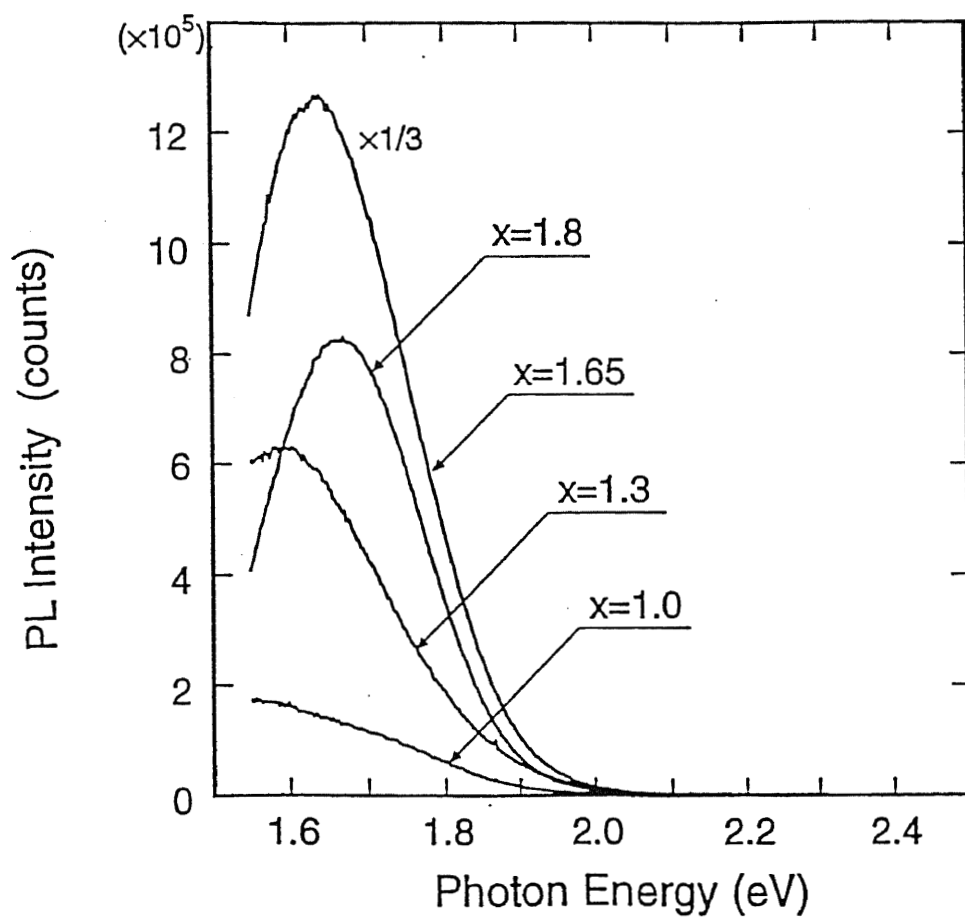


図35 熱処理後のa-SiO<sub>x</sub>薄膜のPhotoluminescenceスペクトル

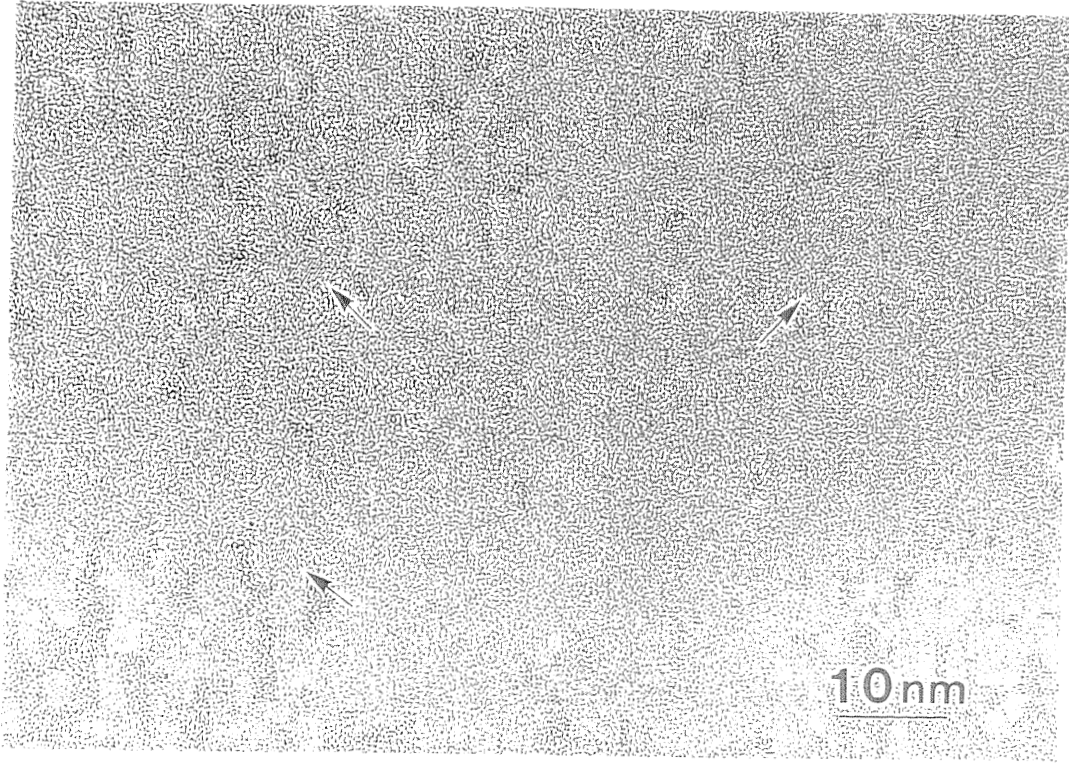


図36(a) 熱処理後のa-SiO<sub>1.65</sub>薄膜のTEM像

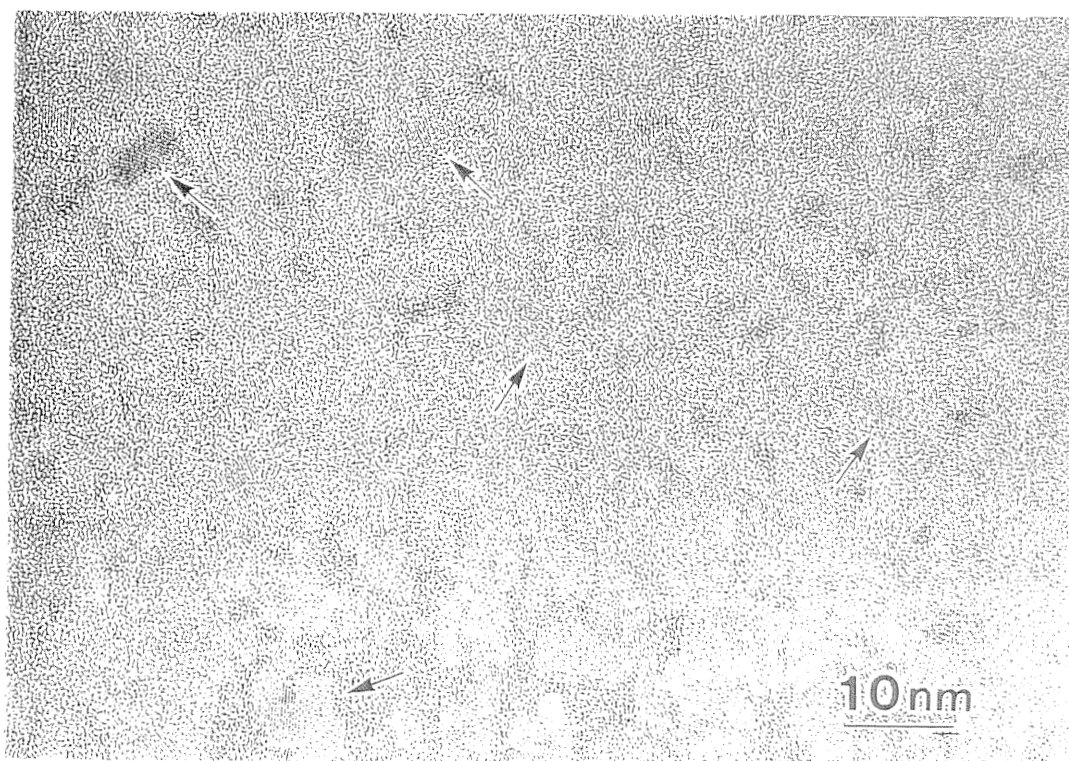
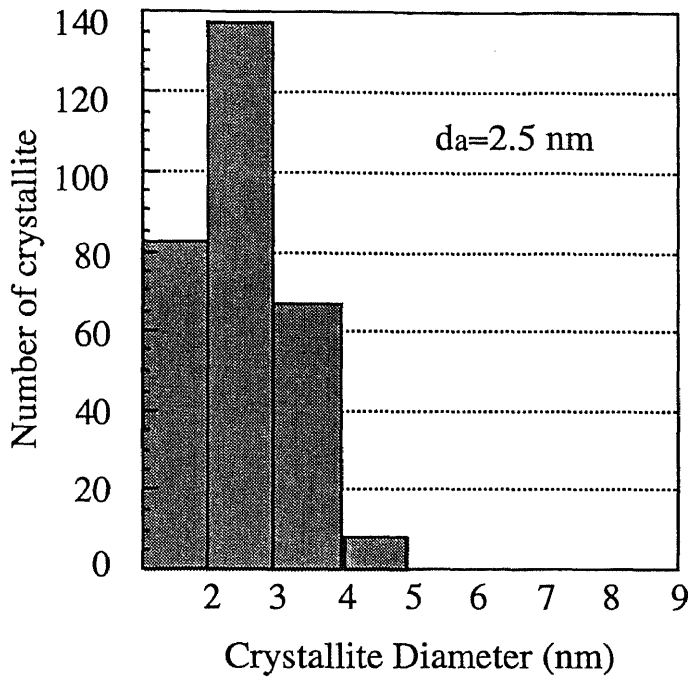
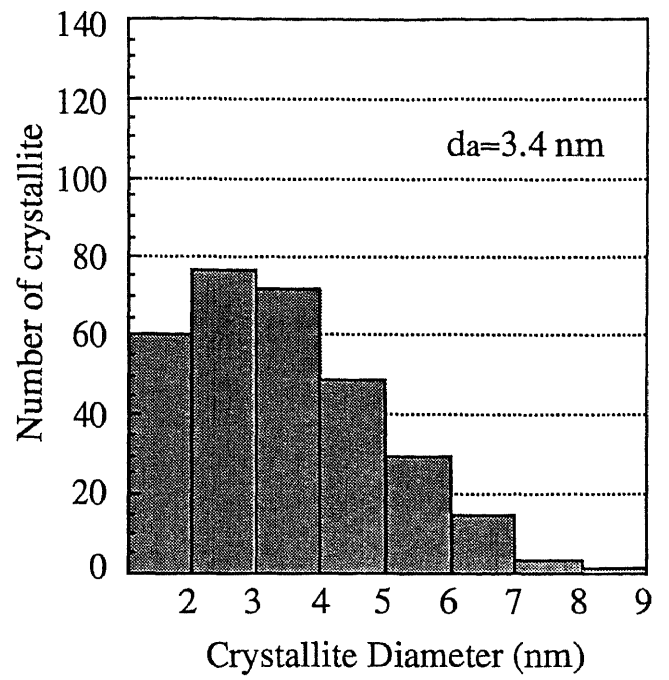


図36(b) 熱処理後のa-SiO<sub>1.30</sub>薄膜のTEM像



(a) SiO<sub>1.65</sub>



(b) SiO<sub>1.30</sub>

図37 熱処理後のa-SiO<sub>x</sub>薄膜中に生成されたSi微粒子の粒径分布

表1

	da	SD	density
SiO <sub>1.65</sub>	2.5 nm	0.79	$4.5 \times 10^3 \mu\text{m}^{-2}$
SiO <sub>1.30</sub>	3.4 nm	1.52	$9.8 \times 10^3 \mu\text{m}^{-2}$

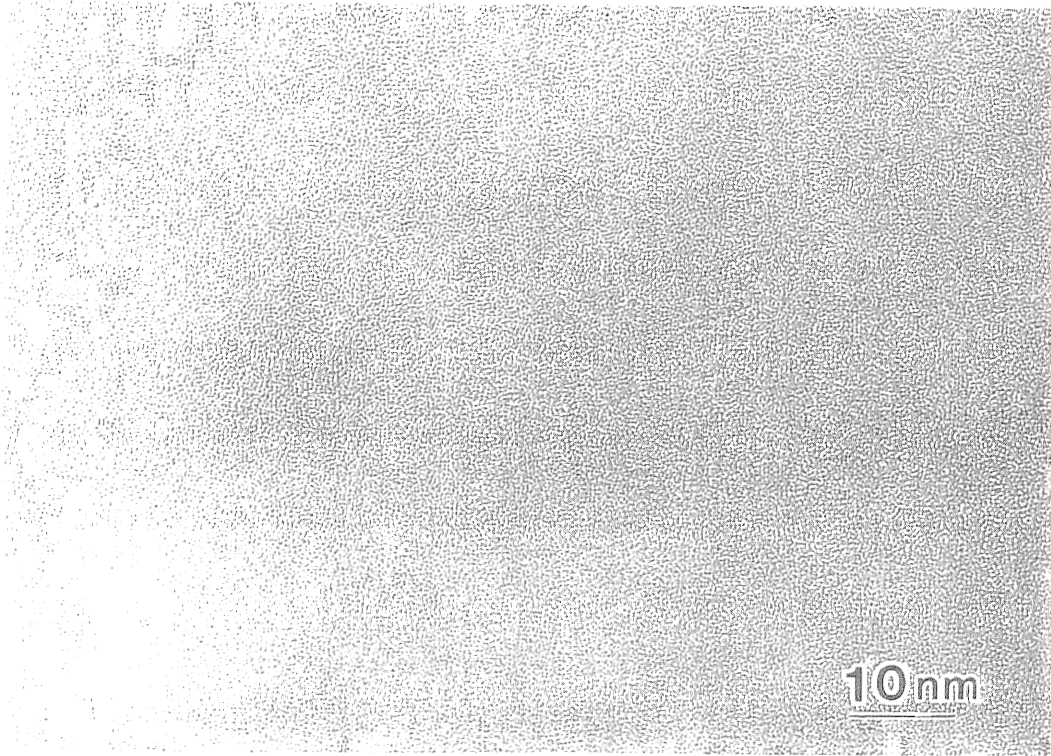
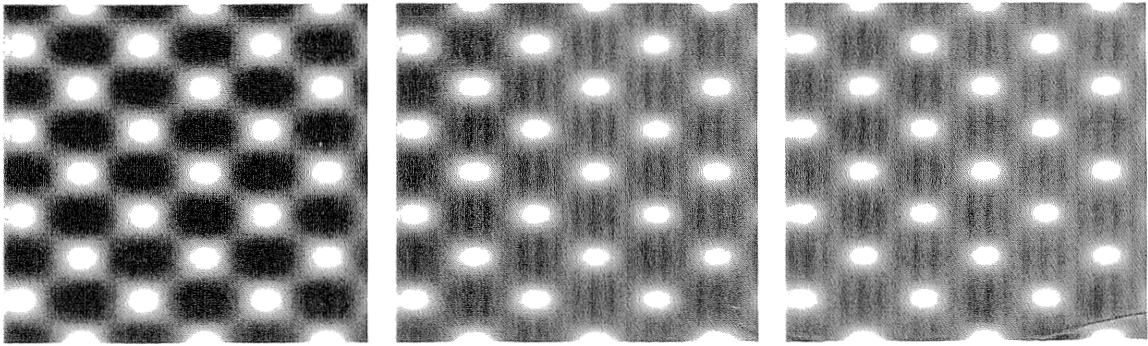


図36(b) 熱処理後のa-SiO<sub>1.80</sub>薄膜のTEM像





(a)  $\Delta f = -60\text{nm}$

(b)  $\Delta f = -40\text{nm}$

(c)  $\Delta f = -20\text{nm}$

図39 Si[110]のシミュレーションTEM像  
フォーカスのずれ量 ( $\Delta f$ ) を3通り変えて結像させている

### 2-3-3 a-SiO<sub>x</sub> (x<2) マトリクス中で成長したSi微粒子の格子像解析

前節までは議論を単純にするため、Si微粒子の形状を球状あるいは柱状と近似し、また界面エネルギーの結晶方位依存性を無視して結晶化過程を考察してきた。しかしながら、a-Siの結晶化(あるいは非晶質/結晶相転移)において結晶方位依存性が非常に強く、樹枝状に結晶成長が進行することが知られている<sup>63),64)</sup>。特にSi/SiO<sub>2</sub>界面におけるストレス、ラフネス、組成の揺らぎ等の微細構造が発光に大きく影響していると考えられている<sup>83)</sup>。本研究で取り扱ったa-SiO<sub>x</sub> (x<2) マトリクス中で成長したSi微粒子においても、同様の結晶粒子の形状異方性が予測される。そこで、前節のような統計的議論に加えて、Si微粒子の原子レベルでの微視的な結晶学構造解析も必要不可欠となってくる。

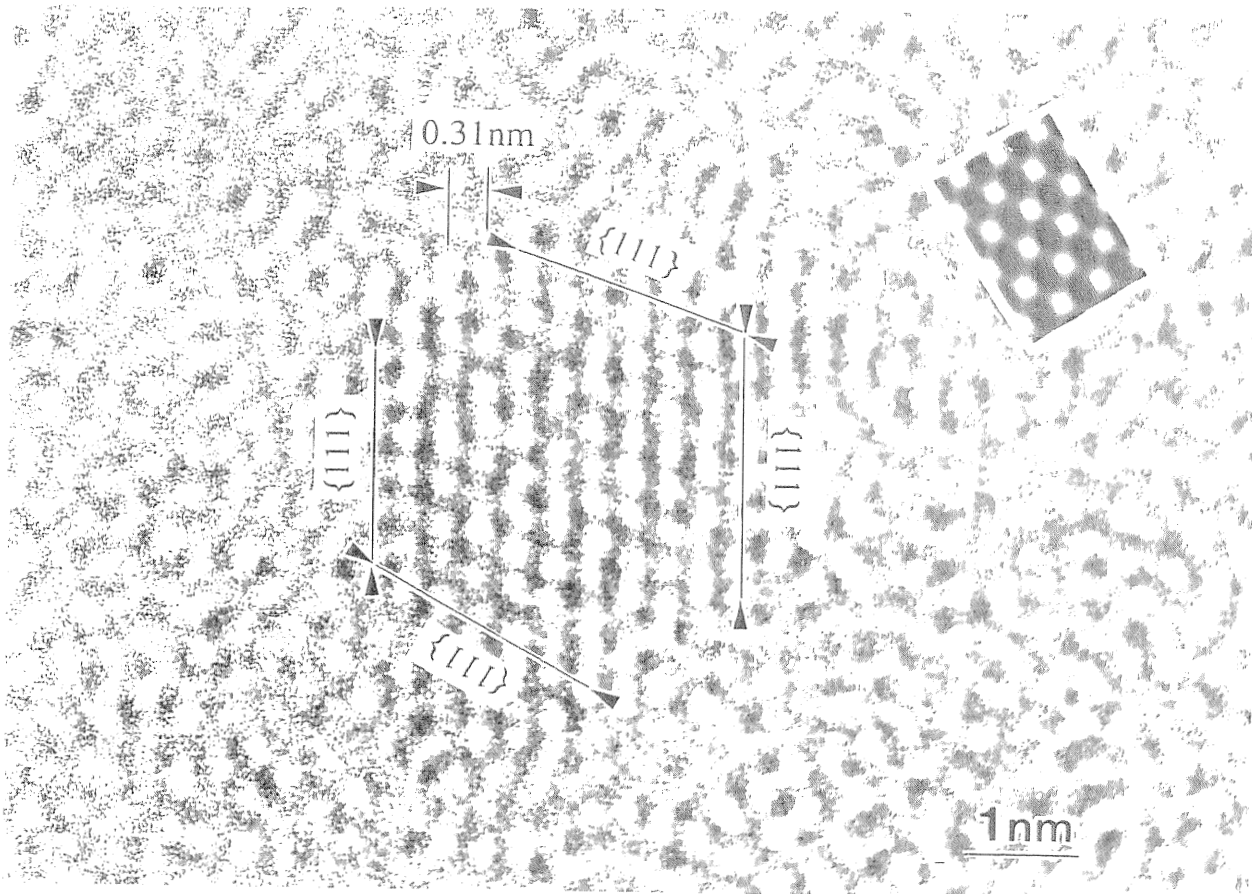
図40(a), (b)にa-SiO<sub>x</sub>薄膜を加熱処理したして成長させたSi微粒子の典型的な高分解能TEM像を示す。ここで示したような単純な球形をしていないSi微粒子が多く観察されている。図40(a)では図中に示したように格子面間隔 $d=0.31\text{nm}$ がSi{111}面間隔のそれに一致することと、さらに図中に付記したTEMのシミュレーション像との比較から、Si微粒子を[110]方向から観察していることがわかる。さらにこの微粒子周辺は結晶方位が{111}面で囲まれていて、c-Si/SiO<sub>2</sub>界面においてファセッティング(晶癖)が起きていることを示している。また図40(b)では微粒子の形状が棒状の形になっていて、著しい結晶成長異方性が起きていることを示している。図中に示した格子面間隔 $d=0.28\text{nm}$ がSi{100}面間隔にほぼ一致することから、[100]方向への選択的成長が起きていることがわかる。図中に付記したTEMのシミュレーション像との比較からも確認されている。

前章で述べたように、ナノレベルの超微粒子では表面エネルギーを最小化するため単位面積当たりの原子数密度が低い低指数面で囲まれた構造、すなわちファセッティングを取ることが知られている。これはSi/SiO<sub>2</sub>の場合でも同様であり界面エネルギーを最小化させるため、図40(a)で観察されたような界面ファセッティングが起きたと考えられる。

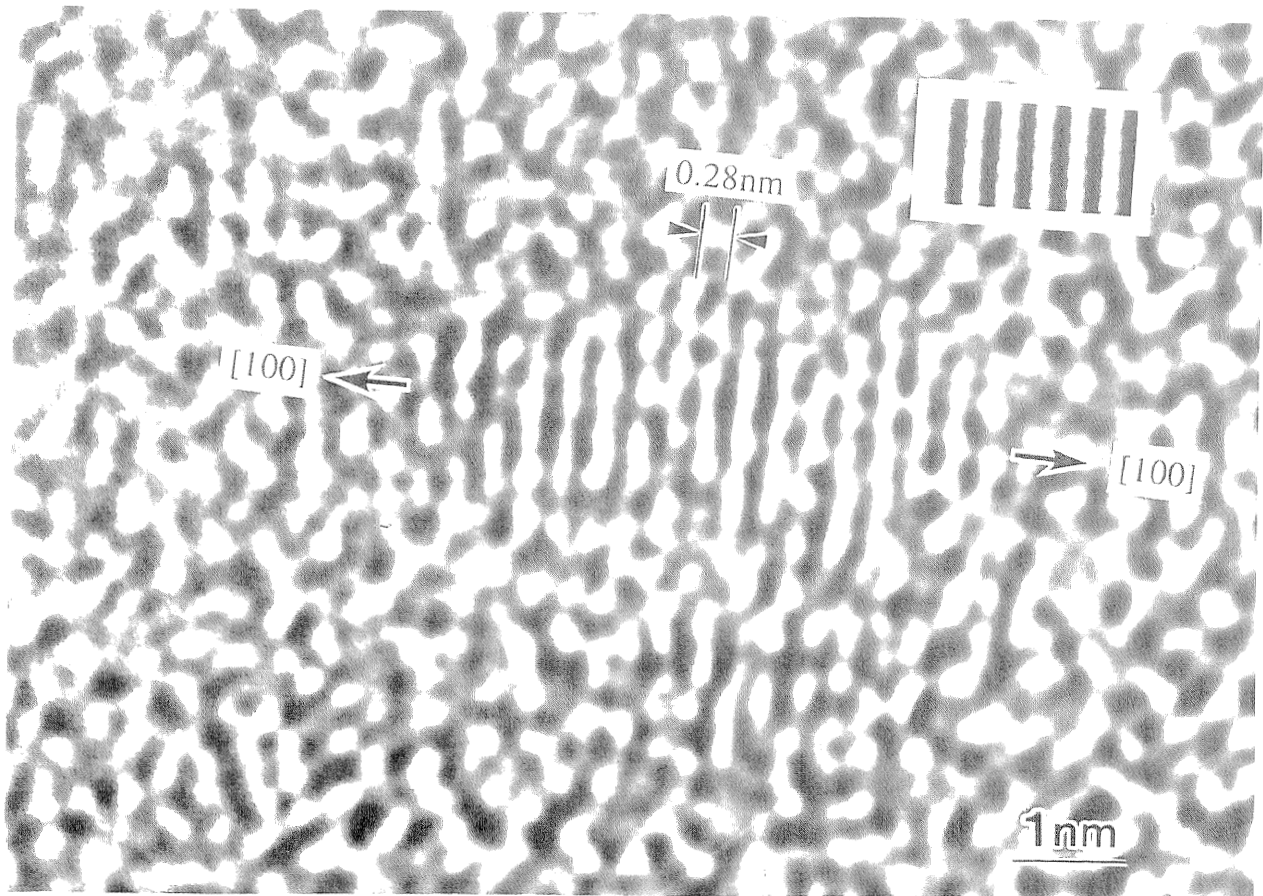
また、結晶成長速度の結晶方位依存性を考えた場合も比較的低指数面に特徴的構造が現れることが知られている。例えばSi基板上に成膜されたa-Si薄膜のエピタキシャル成長では、特に[111]方向の成長は比較的遅く、それに対して[100]方向は比較的成長が速いと報告されている<sup>84)</sup>。これは単位面積当たりの原子数密度に依存しており、最も原子数密度の低い[110]面が成長速度が速いとされている。図34で示した結晶粒の構造が単純な球形とならないことや図40(b)で観察された[100]方向への異方的成長もこのような結晶成長異方性の結果と考えられる。特にこれら微細構造はナノスケールでのSi微粒子で著しく観察されるため、量子サイズ効果と構造の関連性を議論する上で重要

な知見となると思われる。

次に図41(a), (b)には格子欠陥を含んだSi微粒子像を示す。図41(a)では双晶構造が観察されている。図中T<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>と印している。図41(b)では積層欠陥(図中SFで記している)が見て取れる。いずれも図40(a)と同様Si[110]方向から微粒子を観察しており、{111}面に沿って欠陥構造が形成されていることがわかる。前述したようにSi{111}面と双晶関係にある{111}は結晶構造的に等価な関係にある。そのため{111}面に沿って双晶、積層欠陥が多く形成されると考えられる。気相で形成されたSi微粒子では単結晶状の粒子が得られたとの報告が多くある<sup>28), 29)</sup>のに対して、固相反応から形成された場合には欠陥構造が多く導入されると考えられる。

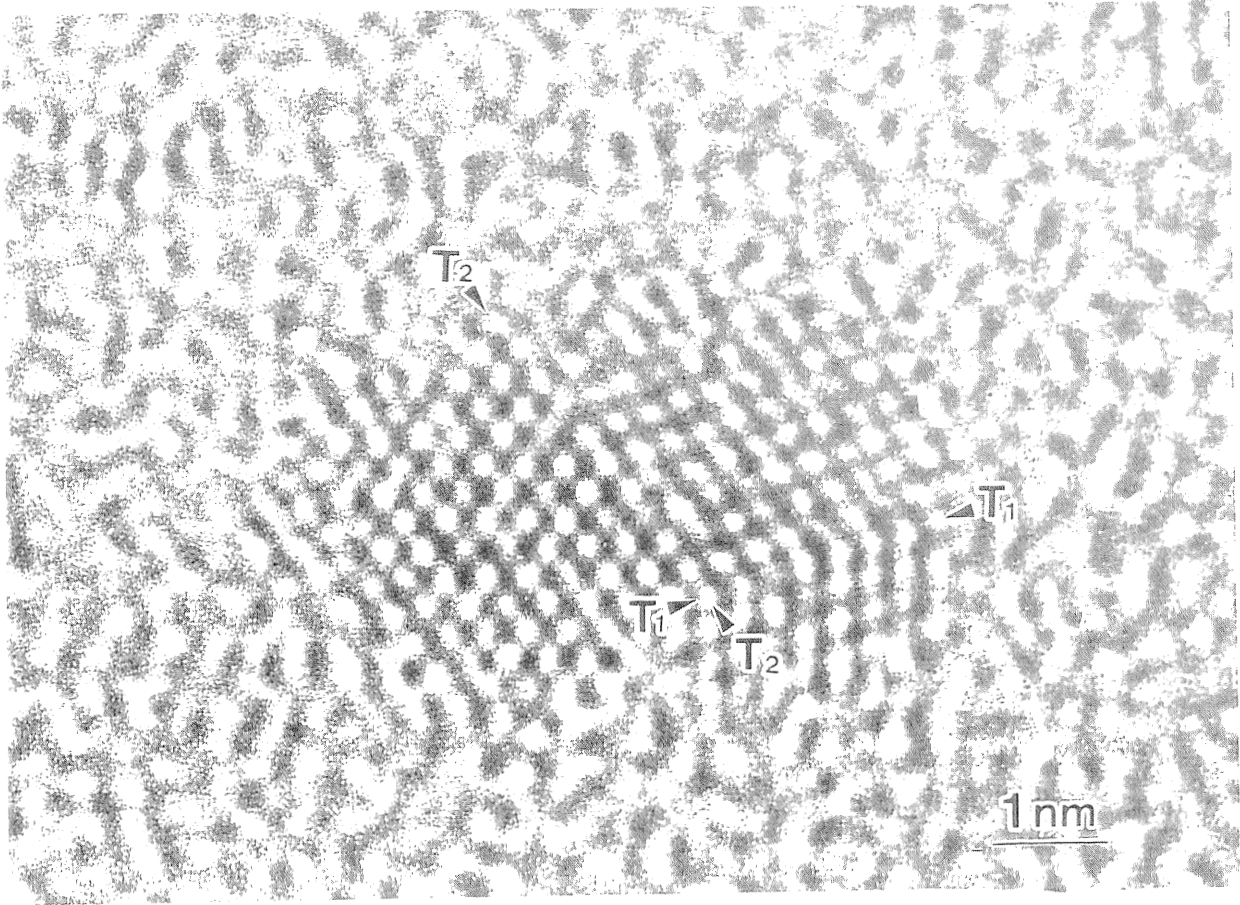


(a)  $\{111\}$ 面ファセッティング

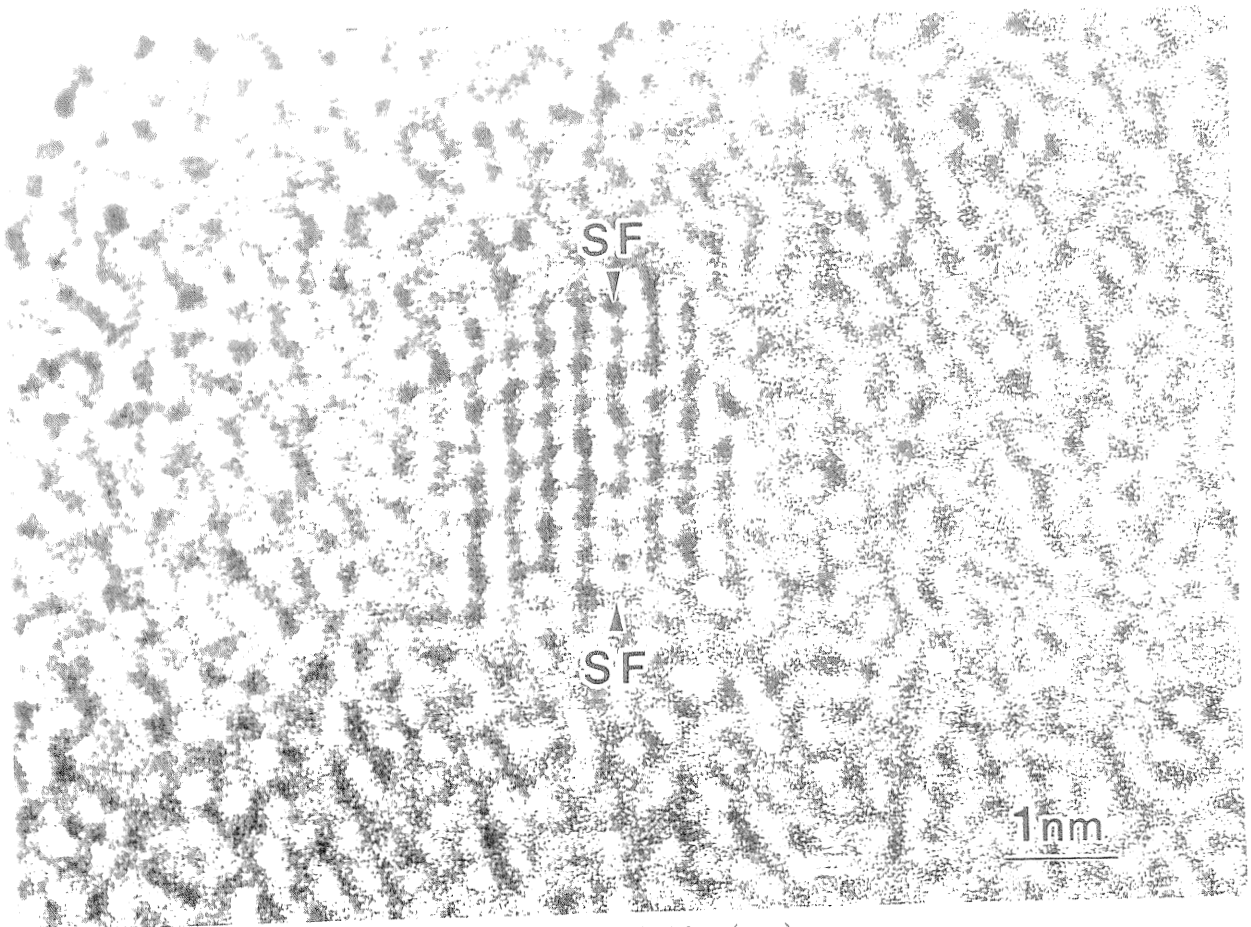


(b)  $[100]$ 方向への選択成長

図40 Si微粒子の高分解能TEM像 1



(a)双晶構造 (T1, T2)



(b)積層欠陥 (SF)

図41 Si微粒子の高分解能TEM像 2

#### 2-3-4 結言

以上のようにSi微粒子成長の機構とその制御性および原子レベルでの微細構造を考察した。まずSiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層膜における結晶成長で、Si/SiO<sub>2</sub>界面エネルギーが結晶成長に大きく影響することを示した。そこからSiO<sub>2</sub>マトリクス中ではナノスケールのSi微粒子を成長制御しうることを議論した。次にa-SiO<sub>x</sub>薄膜中でのSi微粒子成長ではSi微粒子の形成機構と量子サイズ効果との相関を考察した。ここでは特にSi/SiO<sub>2</sub>界面エネルギーの増加が結晶化を抑制し、臨界粒径が存在することを示した。その結果アモルファスSi微粒子の存在とそこからの発光が推測された。またこれら統計的データに加えて、原子レベルでの構造解析からSi微粒子成長の結晶方位依存性（{111}面でのファセッティングや[100]方向への選択的成長）と欠陥構造（双晶構造や積層欠陥）を議論した。これらは結晶成長の基礎的知見になり得るとばかりでなく、量子サイズ効果におけるSi/SiO<sub>2</sub>界面構造の寄与に関して有益な情報を与えるものと考えられる。

以上のようにナノ領域で結晶成長の機構を知り、制御手法を確立できれば将来的には量子サイズ効果(ここではPL)の理解と制御につながると考える。

### 第3章 結論

Siと異種材料を組み合わせた複合材料のナノ領域での解析と設計を検討した。その例としてSi/NiSi<sub>2</sub>, Si/Au, Si/SiO<sub>2</sub>の場合について解析手法の確立と設計・制御手法の探索を行った。解析手法としては透過型電子顕微鏡とそれに付随する分析手法を駆使して、ナノ領域での結晶構造・組成・電子状態・反応機構に関する情報を得た。さらに実験的手法にのみ依存するのではなく、理論的考察と組み合わせることによって材料の解析を試みた。このような実験・理論の両面からの材料の本質的理解が、今後ともますます必要になってくると考えられる。

Si/NiSi<sub>2</sub>系では電子線ナノプローブを用いてサブマイクロ領域での歪と電子状態の解析を実施した。その結果、バルク材料の物性値からは予測のできない複雑な物性分布が実測された。Si/Au系では、バルク材料の熱平衡状態を記述した相図とは大きくかけ離れた反応機構がナノ領域で働いていることが見いだされた。Si/SiO<sub>2</sub>系ではナノスケールで結晶成長機構を考察することによってマクロに観察される光物性を理解するための基礎的知見とした。いずれのテーマもナノスケールで材料を観察することに主眼をおいて取り組んだ。

従来半導体素子についてはその機能性、例えば電気特性や光物性などが注目を集めてきたが、その反面上記のような基礎的な材料学的検討が決して充分であったとはいえない。特にいずれの機能性素子もマイクロな異種材料を複雑に複合化させることによって、初めてその機能性を発現させる場合が多い。その素子サイズが微細化してきた以上、個々のマクロな(平均的な)材料物性からだけではなく、複合化したときのマイクロな(ナノ領域での)材料物性から機能性(量子サイズ効果や結晶成長を含む)を理解する必要性もあると考え、本研究のテーマとした。本論文で議論した内容は従来の半導体材料技術の発展に役立つと同時に、将来の新規機能性材料を作り出すための指針になると考える。

## 参考文献

- 1) D. L. Spears and H. Smith: *Electron. Lett.* **8** (1972) 102.
- 2) T. Ogawa, A. Sekiguchi and N. Yoshizawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 6360.
- 3) M. Fukuda, N. Endo, H. Tsuyuzaki, M. Suzuki and K. Deguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 6458.
- 4) 平木昭夫, 成沢忠: 「表面・界面の分析と評価」 (オーム社 1994) .
- 5) S. Ogawa, T. Kouzaki, T. Yoshida and R. Sinclair: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 827.
- 6) 特集「超高集積化デバイスでのアルミニウム配線材料の課題」まてりあ 第36巻 第6号 (1997).
- 7) S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk and H. J. Maier: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3617.
- 8) J. B. Lasky, J. S. Nakos, O. J. Cain and P. J. Geiss: *IEEE Trans. Electron Device* **ED38** (1991) 262.
- 9) T. Aoyama, Y. Koike, M. Suzuki, Y. Misawa and T. Suzuki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3335.
- 10) H. Sugimura and N. Nakagiri: *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 1430.
- 11) K. Kragler, E. Gunther, R. Leuschner, G. Falk, H. Von. Seggern and G. Saemann-Ishenenko: *J. Vac. Sci. Tech. B* **14** (1996) 1327.
- 12) J. Hu, R. W. Carpick, M. Salmeron and X.-D. Xiao: *J. Vac. Sci. Tech. B* **14** (1996) 1341.
- 13) J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. P. Murano, N. Barniol, G. Abadal and X. Aymerich: *J. Vac. Sci. Tech. A* **14** (1996) 1208.
- 14) K. Oura, M. Naitoh, J. Yamane and F. Shoji: *Surf. Sci.* **230** (1990) L151.
- 15) Y. Nabetani, T. Ishikawa, S. Noda and A. Sasaki: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 347.
- 16) R. E. Welser and L. J. Guid: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 912.
- 17) J. Tersoff, C. Teichert and M. G. Lagally: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1675.
- 18) Y. Nonogaki, T. Iguchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Appl. Suf. Sci.* **117/118** (1997) 665.
- 19) 石橋幸治, 菅野卓雄, 青柳克信: *応用物理* **63**(1994) 104.
- 20) D. H. Huang and Y. Yamamoto: *Surf. Rev. Lett.* **3** (1996) 1463.
- 21) H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2379.
- 22) S. Furukawa and T. Miyasato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2207.
- 23) L. T. Canhan: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046.



- 24) S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman and P. H. Citrin: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 4910.
- 25) D. Zhang, R. M. Kolbas, P. D. Milewski, D. J. Lichtenwalner, A. I. Kingon and J. M. Zavada: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2684.
- 26) M. Mitome, Y. Yamazaki, H. Takagi and T. Nakagiri: *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 812.
- 27) A. Bsiesy, J. C. Vial, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, A. Wasieła, A. Halimaoui and G. Bomchil: *J. Surf. Sci.* **254** (1991) 195.
- 28) T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada and K. Mutoh: *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1772.
- 29) 高木博嗣, 三留正則, 矢野亨治, 中桐孝志: *固体物理* **27** (1992) 874.
- 30) T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Nakao, K. Saitoh, T. Fujita and N. Itoh: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 7779.
- 31) T. Fischer, V. Pertiva-Koch, K. Shcheglov, M. S. Brandt and F. Koch: *Thin Solid Films* **276** (1996) 100.
- 32) A. G. Jackson: *Handbook of Crystallography* (Springer-Verlag, New York, 1991).
- 33) 合志陽一, 佐藤公隆: 「エネルギー分散型X線分析」 (学会出版センター 1989).
- 34) R. F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy* (Plenum, London, 1996).
- 35) E. Vlieg, A. E. M. J. Fischer, J. F. Van Der Veen, B. N. Dev and G. Materlik: *Surf. Sci.* **178** (1986) 36.
- 36) S. A. Lyon, R. J. Nemanich, N. M. Johnson and D. K. Biegelsen: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1980) 316.
- 37) Y. Bando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1704.
- 38) O. L. Krivanek: *Micros. Microanal. Microstrut.* **3** (1993) 187.
- 39) K. Kimoto, K. Usami, H. Sakata and M. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L211.
- 40) *D Solid* (Biosym/MSI, San Diego, 1995).
- 41) M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama: *Convergent Electron Diffraction II* (JEOL Ltd., Tokyo 1993).
- 42) *Mac Tempas*
- 43) B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham: *Philos. Trans. Soc. London* **A281** (1971) 171.
- 44) Y. Tomokiyo, S. Matsumura, N. Kuwano, M. Kominami, T. Okuyama and K. Oki: *J. Electron Microsc.* **35** (1986) 359.
- 45) G. Shao, Z. Yang and B. L. Weiss: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 404.

- 46) D. Hesse and R. Mattheis: *Phy. Status. Solidi.* **116** (1989) 67.
- 47) R. T. Tung, J. M. Gibson and J. M. Poate: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1993) 429.
- 48) Y. Wakayama, Y. Takahashi and S.-I. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 5072.
- 49) Y. Wakayama and S.-I. Tanaka: *Appl. Surf. Sci.* **117/118** (1997) 285.
- 50) M. Nicolet and S. S. Lau: *VLSI Electronics Microstructure Science Vol.6 Chap.6* (Academic Press Inc., San Diego, 1983).
- 51) H. Morinaga, T. Futatsuki, T. Ohmi, E. Fuchita, M. Oda and C. Hayashi: *J. Electrochem. Soc.* **143** (1995) 966.
- 52) K. Okuno, T. Itoh, M. Iwami and A. Hiraki: *Solid State Commun.* **34** (1980) 493.
- 53) A. Hiraki: *J. Electrochem. Soc.* **27** (1980) 2662.
- 54) G. le Lay: *Surf. Sci.* **132** (1983) 169.
- 55) P. H. Chang, G. Berman and C. C. Shen: *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 1473.
- 56) A. Ishizawa and Y. Shiraki: *J. Electrochem. Soc.* **33** (1986) 666.
- 57) A. Cros and P. Muret: *Material: Sci. Rep.* **8** (1992) 271.
- 58) Y. Wakayama and S.-I. Tanaka: *J. Crys.Growth* in press.
- 59) Y. Wakayama, H. Fujinuma and S.-I. Tanaka: *J. Mater. Res.* in press.
- 60) K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr. and K. C. Janda: *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5700.
- 61) A. Sakai, H. Ono, K. Ishida, T. Niino and T. Tatsumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L941.
- 62) M. Hansen and Anderko: *Constitution of Binary Alloys* (Genium Publishing Corporation, New York, 1991).
- 63) H. Hofmeister, J. Dutta and H. Hofmann: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 2856.
- 64) J. L. Batstone: *Philos. Mag. A* **67** (1993) 51.
- 65) G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J. O. McCaldin and J. W. Mayer: *Science* **180** (1973) 948.
- 66) H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda and H. Fujita: *Philo. Mag. Lett.* **63** (1991) 173.
- 67) H. Yasuda and H. Mori: *Z. Phys. D* **31** (1994) 131.
- 68) H. Yasuda and H. Mori: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3747.
- 69) H. Sankur, J. O. McCaldin and J. Devaney: *Appl. Phys Lett.* **22** (1973) 64.
- 70) J. E. Davey, A. Christou and H. M. Day: *Appl. Phys Lett.* **28** (1976) 365.
- 71) 一ノ瀬昇, 尾崎義治, 賀集誠一郎: 「超微粒子技術入門」 (オーム社) .
- 72) 木下是雄: 実験物理学講座「表面・微粒子」 (共立出版) .
- 73) F. K. LeGoues, M. Liehr, M. Renier and W. Krakow: *Philo. Mag. B* **57** (1988) 179.
- 74) K. Suganuma, S. Sugihara and K. Okazaki: *J. Mater. Scie.* **29** (1994) 4371.

- 75) D. Samara, J. R. Williamson, C. K. Shih and S. K. Banerjee: *J. Vac. Sci. Tech. B* **14** (1996) 1344.
- 76) J. Shirokoff, J. Cheung and U. Erb: *Acta metall. mater.* **38** (1990) 1273.
- 77) T. Tagami, Y. Wakayama and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L734.
- 78) T. Inokuma, Y. Wakayama, T. Marumoto, R. Aoki, Y. Kurata and S. Hasegawa: submitted to *J. Appl. Phys.*
- 79) Y. Wakayama, T. Inokuma and S. Hasegawa: *J. Crys. Growth* in press.
- 80) D. J. Lockwood, Z. H. Lu and J. M. Baribeau: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 539 .
- 81) J. Morgiel, W. I. Wu, A. Chiang and R. Sigmon: *MRS Symposium Proceedings* **182** p.191.
- 82) S. Veprek, Z. Igbal and F. A. Sarott: *Philos. Mag. B* **45** (1982) 137.
- 83) 金光義彦: *応用物理* 第65巻 (1996) 1061.
- 84) L. Csepregi, J. W. Mayer and T. W. Sigmon: *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 92.

## 謝辞

本論文は主に科学技術振興事業団固体融合プロジェクトにおいて実施した研究をとりまとめたものであります。本研究を進めるにあたり御助力いただいた当プロジェクトの宗川繁研究員，高橋由美子研究員（現東芝），田上高志研究員（現日本板硝子），角谷透研究員，藤沼明子技術員（現科技団高柳粒子表面プロジェクト）の皆さまに謹んで感謝の意を表します。

SiO<sub>2</sub>/a-Si/SiO<sub>2</sub>多層構造に関する研究では，田上研究員の理論的考察に基づきかつ日本板硝子（株）筑波研究所で作製していただいた試料を用いて実施したテーマであり深く感謝いたします。

a-SiO<sub>x</sub>薄膜に関する研究では，金沢大学工学部長谷川誠一教授，猪熊孝助手との共同で実施したテーマであり，試料作成およびPL測定に加え大変有益な御助言をいただき深く感謝いたします。

Si/NiSi<sub>2</sub>に関する研究では，EELS測定のための試料調製を旭硝子（株）中央研究所材料解析グループ川本昌子研究員，増井暁夫主席研究員に御助力していただいたお陰で有益なデータを得ることができ，謹んで感謝いたします。

収束電子線回折法の実験結果に関しては九州大学工学部友清助教授，久留米高等専門学校奥山助教授に御指導いただき解析いたしました。深く感謝いたします。

本論文を作成するにあたり御指導，御鞭撻をいただいた筑波大学物理工学系の大嶋建一教授，学生時代より永くにより永くにより大変お世話になった大成誠之助教授に感謝いたします。

最後に，研究を進めるにあたり多くの御助言と励ましと機会を与えて頂いた科学技術振興事業団，旭硝子（株）中央研究所，筑波大学大成研究室(旧新井研究室)のOBの皆様方，新井敏弘教授（現石巻専修大学）に謹んで感謝の意を表します。