The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の形成過程に関する研究
Author(s)	岡田, 智司
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/786
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の形成過程に関する研究

昭和56年10月

岡　田　智　司

論文内容の要旨

本論文は、著者が大阪大学大学院工学研究科電子工学博士課程に在籍中に行なった低速電子線回折及びオージェ電子分光法によるシリコン清浄表面におけるパラジウム、ニッケル、白金及びクロム硅化物の形成過程に関する研究をまとめたものであり、本文は7章から構成されている。

第1章では、半導体、特にシリコン素子における金属（硅化物）－シリコン界面の重要性を指摘し、金属（硅化物）－シリコン界面に関する研究の歴史及び現状を示すと共に、本研究の占める位置及び目的を明らかにした。

第2章では、本研究において用いた低速電子線回折及びオージェ電子分光法について基礎的事項を示すと共に、実験装置及び実験方法について述べた。

第3章では、パラジウム硅化物の形成過程についての結果を示した。まず、シリコン清浄表面に下地温度室温でパラジウムを蒸着していったときの結果について示し、そのあとで熱処理におけるシリコン基板上のパラジウム硅化物薄層の振舞について述べた。また、20Å以下の極く薄いパラジウム硅化物層の初期形成過程についても言及した。

第4章では、シリコン清浄表面におけるニッケル硅化物の形成過程について述べた。室温での蒸着過程における結果を示したのち、ニッケル膜が厚い場合（20Å以上）及び薄い場合（10Å以下）のそれぞれについて、熱処理におけるニッケル硅化物の形成過程を述べた。

第5章では、白金硅化物のシリコン清浄表面における初期形成過程についての基礎的な結果を示した。

第6章では、シリコン清浄表面におけるクロム硅化物の形成過程について述べた。また、熱処理においてクロム硅化物上に析出するシリコン薄層の成長過程についても言及した。

第7章では、第1章から第6章までを総括し、本研究において得られた結果をまとめた。

目　　次

第１章　序　論

1.1　金属硅化物薄膜に関する研究の歴史と現状 …… 1

1.2　シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の表面構造に関する研究の現状 …… 2

1.3　本研究の目的 …… 4

第２章　低速電子線回折及びオージェ電子分光法の基礎的事項と実験方法 …… 5

2.1　緒　言 …… 5

2.2　低速電子線回折 …… 5

2.2.1　低速電子線回折の概要 …… 5

2.2.2.　２次元周期構造（超格子構造）の名称 …… 7

2.3　オージェ電子分光法 …… 9

2.3.1　オージェ電子放出機構 …… 9

2.3.2　オージェスペクトルに含まれる化学的な情報 …… 10

2.4　実験装置及び実験方法 …… 11

2.4.1　超高真空排気系 …… 11

2.4.2　ＬＥＥＤ－ＡＥＳ装置 …… 12

2.4.3　実験方法 …… 14

第３章　シリコン清浄表面におけるパラジウム硅化物薄層の形成過程に関する研究 …… 17

3.1　緒　言 …… 17

3.2　シリコン（１１１）-（７×７）清浄表面へのパラジウムの蒸着 …… 17

3.2.1　パラジウムの蒸着過程 …… 17

3.2.2　パラジウム薄膜－シリコン基板界面の組成分布 …… 22

3.3　パラジウム薄膜－シリコン（111）基板系の熱処理 …… 23
3.4　イオンスパッタにおけるPd_2Siの構造的安定性 …… 29
3.5　パラジウム膜が薄い場合に対する結果 …… 33
3.6　熱処理におけるパラジウム硅化物表面へのシリコン薄層の析出 …… 35
3.7　シリコン（100）面における結果 …… 38
3.8　ま　と　め …… 40

第4章　シリコン清浄表面におけるニッケル硅化物薄層の形成過程に関する研究 …… 42
4.1　緒　　言 …… 42
4.2　シリコン（111）－（7×7）清浄表面へのニッケルの蒸着 …… 42
4.3　ニッケル（硅化物）薄層－シリコン（111）基板系の熱処理 …… 45
4.4　ニッケル－シリコン（111）系における（7×7）構造 …… 51
4.5　$NiSi_2$（111）表面における$\sqrt{3}$構造 …… 55
4.6　ニッケル膜が極く薄い場合に対する結果 …… 58
4.7　ま　と　め …… 60

第5章　シリコン清浄表面における白金硅化物薄層の形成過程に関する研究 …… 62
5.1　緒　　言 …… 62
5.2　シリコン（111）－（7×7）清浄表面への白金の蒸着 …… 62
5.3　白金硅化物薄層－シリコン（111）基板系の熱処理 …… 64
5.4　熱処理における白金硅化物表面へのシリコン薄層の析出 …… 66
5.5　シリコン（100）面における結果 …… 68
5.6　ま　と　め …… 69

第６章　シリコン清浄表面におけるクロム硅化物薄層の形成過程に関する研究 …… 70
6.1　緒　言 …… 70
6.2　シリコン（111）−（7×7）清浄表面へのクロムの蒸着と熱処理 …… 70
6.3　クロム膜が極く薄い場合に対する結果 …… 74
6.4　クロム硅化物上のシリコン析出層の成長過程 …… 76
6.5　シリコン（100）面における結果 …… 78
6.6　ま と め …… 79

第７章　結　論 …… 81

参考文献 …… 83

謝　辞 …… 94

第1章　序　　論

1．1 金属硅化物薄膜に関する研究の歴史と現状

近年来の情報処理の高速度化に対する要求は、ＬＳＩ（大規模集積回路）技術の発達を促し、演算デバイスの高性能、微小化を可能にしてきた。このようなエレクトロニクスの目覚しい発展において、中心的な役割を果たしているのは、シリコンＩＣ（集積回路）であるが、これを所望の電気的特性を持つ物として動作させるためには、必ず内部素子間の接続や外部回路との接続のためにオーミック接触が必要である。また、シリコンＩＣ内部には、多数のショットキー素子が用いられている。そのため、シリコンＩＣの性能や信頼性は、オーミック接触やショットキー素子のような金属－シリコン接触界面によって支配されているといっても過言ではない。[1～3]

実際、シリコンＩＣの性能や特性の経時変化が、ＩＣの製造工程或は使用時におけるアルミニウムや金などの純金属電極中への基板シリコンの溶解や電極中に溶解したシリコンの基板上への再結晶化によって引き起こされることが指摘された。[4～10] そこで、アルミニウム中へのシリコンの溶解を阻止するために予めシリコンを添加したアルミニウムや多結晶シリコンが電極材料として用いられるようになった。しかしながら、これらの方法は、現在も利用されてはいるが、必ずしも本質的な改善策ではない。即ち、シリコンを添加したアルミニウム電極では、再結晶化の問題が避けられない。[7]また、多結晶シリコン電極では、配線抵抗を十分に低くすることができない。[11,12] そこで、これらの電極材料に代って、(1)熱的安定性が高い、(2)電気的特性が良い、(3)比較的低温での固相反応で電極形成が可能などの特長[13] を持った金属硅化物の電極材料への応用が注目を集めるようになった。

シリコン基板上の金属硅化物に関する研究は、上記の事柄を背景として、１９７０年代の初頭からさかんに行なわれるようになった。現在では、シリコンと反応して金属硅化物を形成するような反応性金属のほとんど全てについて、シリコン基板上に形成される金属硅化物薄膜の形成機構、[13～30]結晶

構造、[13,17,21,31〜36] 硅化物の相(組成)[13,18,20,29] 及び電気的特性[12.13,31,34,37〜46]などが報告されている。

しかしながら、従来の研究において主に用いられたラザフォード後方散乱法[18,47]やX線回折及び透過型電子顕微鏡などの測定手段は、深さ方向の分解能が数100Å程度[13,18,47]であることやこれらの測定装置の到達真空度が10^{-6}〜10^{-7} Torr台の低真空であるため自然酸化によってシリコン基板表面に形成された二酸化硅素(SiO_2)の影響を除外できないなど、実際に電気的な特性を支配していると考えられる金属硅化物－シリコン界面の物性や構造に関する情報はほとんど得られていない。また、シリコンICの集積度の向上、信頼性の改善が計られるにつれて、実用的見地からも、金属硅化物薄層についての微視的な研究が必要となってきた。[48] そこで、原子的な尺度での金属硅化物－シリコン界面の物性や原子的構造域はシリコン清浄表面における金属硅化物薄層の初期形成過程に関する研究が、1978年頃から、5〜30Å程度の表面層の情報を与え得る低速電子線回折、オージェ電子分光法などを用いて開始された。現在、上記の課題についての情報は徐々に蓄積されつつあるが、シリコンの表面、界面の理解を深めるにはまだ不充分な段階にあると言える。

1.2 シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の表面構造に関する研究の現状

従来の超高真空中(〜10^{-9} Torr 以下)でのシリコンに関する表面構造(主に2次元格子の周期性や対称性)の研究は、主にシリコン清浄表面或はその上の銀や金などのシリコンと著しい反応を示さない金属薄膜[49〜55]に限られて来た。即ち、金属硅化物を形成するような反応性金属－シリコン系についての研究はほとんど行なわれていない。最近になって、前節に述べたような金属硅化物の重要性が広く知られるようになり、ようやくシリコン(111)－(7×7)表面のようなよく規定された(well defined) シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の表面構造或は金属硅化物－シリコン界面の物性や構造に関する微視的研究が開始されるに致った。

シリコン清浄表面における金属硅化物薄層の原子的な尺度での本格的な研究は、１９７８年のRoth 等[56] のパラジウム硅化物薄層の研究に始まると考えられる。彼等は、主にオージェ電子分光法を用いて、室温におけるパラジウム硅化物薄層の形成過程及びパラジウム硅化物－シリコン界面の組成分布について研究した。また、Ho等[57] は、オージェ電子分光法及び高分解能透過型電子顕微鏡による研究において、少なくとも５Å以上の厚さを持つパラジウム硅化物薄層が結晶を有することを示した。Kuan 等[58] は、高分解能透過型電子顕微鏡によるシリコン（１１１）清浄表面上のパラジウム硅化物エピタキシャル薄層（２０～３００Å）の研究において、エピタキシャル層がPd_2Siより幾分シリコンリッチであることを示唆した。さらに、Freeouf 等[59,60] は、光電子分光法を用いて、パラジウム硅化物薄層の形成過程における硅化物－シリコン界面の電子状態の研究を行なった。しかし、パラジウム硅化物以外については、高速ヘリウムイオン（～2 MeV ）のチャンネリング法を用いたChiu 等[61] のニッケル硅化物－シリコン界面の構造に関する研究、同じく主にチャンネリング法を用いたCheung 等[62] のニッケル－シリコン界面の化学反応性に関する研究やAbatti 等[63,64] Braicovich 等[65] 及びMiller 等[66] の光電子分光法によるニッケル及び白金－シリコン界面に関する研究などが１９８０年に入ってから報告されているのみである。ところで、上記の研究においては、低速電子線回折は単に（７×７）構造の確認に用いられた程度であり、これによる表面構造の本格的な研究は全く行なわれていない。わずかに、著者等が行なったパラジウム硅化物[67] 及びクロム硅化物[68] の形成過程に関する研究が在るのみである。

このように、シリコン清浄表面における金属硅化物薄層或はその界面に関する研究は、現在発展しつつある段階である。そのため、シリコンＩＣの高性能・高信頼化における重要な問題点であると考えられる (1)金属硅化物－シリコン界面の微細構造と電気的特性の相関、(2)界面の化学反応性とショットキー障壁の高さの関係、[69～71] (3)金属硅化物（電極）－シリコン界面の均質化[48] などについての知見は、ほとんど得られていないというのが現状である。

したがって、この分野における研究は、今後より一層重要になっていくと考えられる。

1．3 本研究の目的

金属（硅化物）－シリコン界面に関する研究においては、以上に述べたように、半導体素子開発以来の問題が今なお未解決の問題として残されている。このような金属（硅化物）－シリコン界面の研究の現状において、本研究の目的は、原子的な測定尺度を有する代表的な表面分析手段である低速電子線回折及びオージェ電子分光法を金属（硅化物）－シリコン界面の研究にいかに応用すべきか、また、どのような原理、機構によって、どのような現象が理解できるかを明らかにすることである。また、本研究は、シリコン基板上における金属硅化物の初期形成過程を取り上げ、主にその構造解析の立場から上記の未解決の問題解明への端緒を開くことを目的としている。

第2章　低速電子線回折及びオージェ電子分光法の基礎的事項と実験方法

2．1　緒　言

本章では、本研究において用いた低速電子線回折（LEED；Low Energy Electron Diffraction）及びオージェ電子分光法（AES；Auger Electron Spectroscopy）に関する基礎的な事項について述べたのち、その測定原理及び実験方法について示す。2.2節においては、低速電子線回折の概要及び2次元周期構造について述べる。2.3節では、オージェ電子分光法の基礎的事項を示す。また、2.4節では、LEED−AES装置について述べたのち、その測定原理を示し、そのあとで本研究における実験方法について述べる。

2．2　低速電子線回折

2.2.1　低速電子線回折の概要

エネルギーが1keV以下の低速の電子が固体表面から脱出できる深さは、図2.1に示されているように、5〜20Å程度と極めて小さい。[72] したがって、固体表面における低速電子の回折現象は、近似的に表面第1層からの2次元回折と考えてよい。

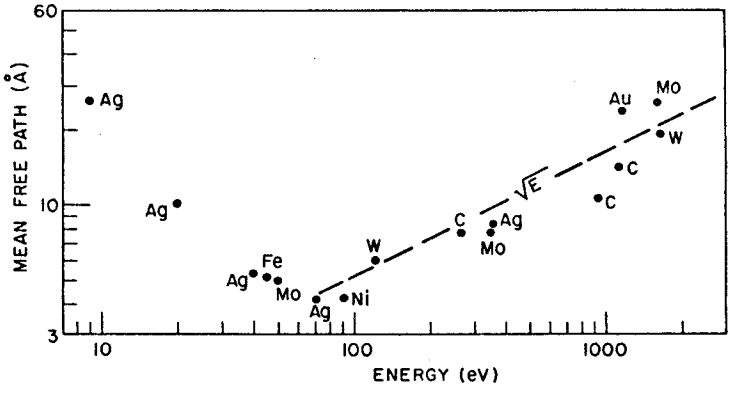


図2.1　種々の物質中での電子の平均自由行程[72]

このことは、

(1)　多結晶表面からはデバイ環が得られないこと。

(2) 単結晶表面では、ある限界値以下の任意の波長を持つ電子により、常に回折像が観察されること。

(3) 単結晶試料を回転して入射角を変えていくと、回折像も同時に移動すること。

などの特徴が表面における2次元回折によると考えれば、良く説明されることからもうかがえる。

図2.2に示されているように、結晶表面の原子列の間隔をa、電子線の入

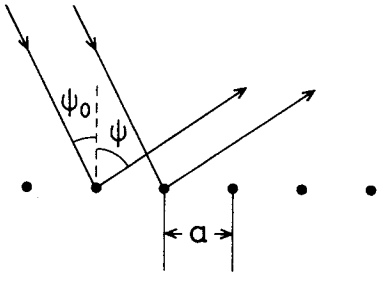


図2.2　2次元格子の回折条件

射角をϕ_0、回折角をϕ及び電子波の波長をλとすれば、回折条件は、

$$a(\sin\phi_0 - \sin\phi) = h\lambda \qquad h：整数$$

で与えられる。ここで、波長λは近似的に

$$\lambda = (150/V)^{\frac{1}{2}}$$

である。加速電圧Vが低い場合、カソード、試料結晶間の接触電位差Vcの補正が必要となる。即ち、電圧計の読みをVmとすると、

$$V = Vm - Vc$$

ととらねばならない。

与えられた結晶に対する回折像の出現の仕方は、X線結晶学で行なわれているように逆格子の考えを導入することにより直観的に把握することができる。即ち、観察される回折像は、結晶の逆格子の投影図である。回折線の空間的な拡がりは各逆格子点にLaue 関数で指定される強度領域を付け加えることによって見積られ、2次元格子では、Laue関数は結晶面に垂直な方向に一様な強度分布を持ち、平行な方向は回折に関与する格子数が多いため、逆格子点の極く近傍でのみ、鋭い強度分布を持つ。したがって2次元回折が強い場

合、逆格子はもとの結晶面に垂直な方向の直線（ロッド）となる。よって観察される回折点は、図2.3のように逆格子ロッドと1／λの半径を持つEwald

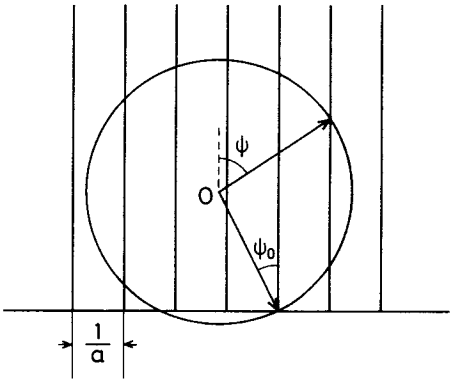


図2.3　Ewald 球の作図例。表面（水平線）に垂直な線は、2次元逆格子ロッドを表わしている。

球との交点から求められる。ところで、実験的な回折点強度は入射電子線のエネルギーに依存することが良く知られている。もし回折が表面の2次元的な原子列のみで起こるならば、このような回折点強度の波長依存性は見られないはずである。したがって、低速電子線回折は、数原子層の深さ方向の情報をも与え得る。

低速電子に対する原子の散乱断面積は、X線に比較して10^3～10^4倍大きく、原子間の多重散乱効果が著しい。そのため、回折点の強度解析には、結晶内での電子の多重散乱効果を十分に考慮する必要がある。このような取り扱いは、動力学的理論（dynamical theory）と呼ばれている。しかしながら、この理論は、LEEDのエネルギー領域での実効的な結晶ポテンシャルや吸収係数などの評価が容易でないため、簡単な系の原子的構造の解析に成功しているのみで、複雑な系についての解析は行なわれていない。[73] したがって、第1近似として多重散乱を無視して2波のみの干渉を考慮した運動学的理論（kinematical theory）で表面の2次元格子の周期性や対称性についての情報を得ることができるため、今日までに報告されている多くの実験結果はこれに基づいて考察されてきた。本研究における解析もこの方法に従った。

2.2.2　2次元周期構造（超格子構造）の名称

結晶が3次元の周期構造の異なるブラベー格子に対応して14種類の晶系に分類されるように、2次元の周期構造は5種類のブラベー格子に分類できる。図2.4は、これらの5種類のブラベー格子を示している。結晶表面その

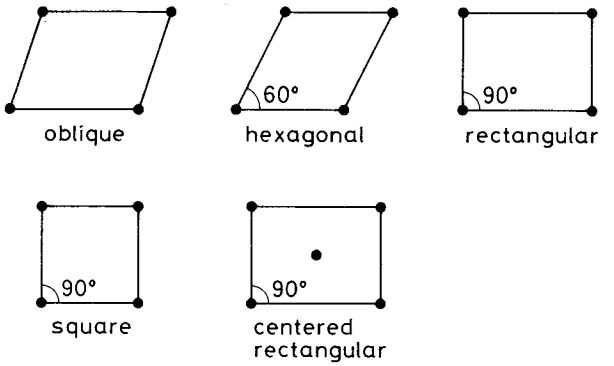


図2.4　5種の2次元ブラベー格子

ものは、ミラー指数（hkl）で表わされる。表面の2次元周期構造は、表面に平行な下地結晶（内部）の2次元ブラベー格子に関して表現される。この方法によれば、表面構造が下地結晶の表面原子の再配列によるものか或は、下地結晶表面に付着した他の種類の原子によるものかについての表現が明確になる。

現在、最も一般的に用いられている記述法は、Woodの記述法[74]である。これは、表面の単位格子と下地結晶の単位格子とを、それぞれの並進ベクトル a_s と a_b の長さの比と、角度で表わした回転角Rとによって関係づけている。即ち、$(a_{1s}/a_{1b} \times a_{2s}/a_{2b})$ Rのような形式で2つの単位格子の間の関係を表わす。Woodの記述例の一般化されたものは、次の通りである。

$$F(hkl) - (p \times q) R\alpha^{\circ} - D$$

ここで、　は下地結晶の組成元素の化学記号、（hkl）は結晶表面の面指数、$p = |a_{1s}|/|a_{1b}|$, $q = |a_{2s}|/|a_{2b}|$, αは下地に対する表面格子網の回転角、さらにDは下地表面に付着している原子の化学記号である。もし、下地の単位格子に対して、表面の付着層の単位格子が回転していなければ、記号中で、回転記号を除くだけでよい。また、単位格子が基本(prim-

itive）単位格子であるか、面心（centered）単位格子であるかを示す記号を付けなければならないが、一般的には、基本単位格子の場合には特に記号を用いず、面心単位格子に対して並進ベクトルの比を示す記号の前に小文字cを付ける。例えば、c（2×2）或はc（4×6）のように表わす。

2次元構造の他の記述法としては、ParkとMaddenによって導入された行列による方法[75]がある。しかしながら、この記述法は、直観的でないなどの理由により、一般にはあまり用いられない。したがって、本研究においては、超格子構造をもっぱらWoodの記述法に従って示した。

2.3 オージェ電子分光法

2.3.1 オージェ電子放出機構

固体の表面にエネルギーが数keV程度の電子線（X線又はイオンでも可能）を入射させると、固体の内殻準位がイオン化されてより低いエネルギーで結合された電子が落ち込むことができる正孔を生じる。この内殻準位へのゆるく結合された準位からの電子の遷移によって生じる余剰のエネルギーは、X線（Photon）又は他の電子にエネルギーを与えることによって解放される。このときの様子が、図2.5にシリコンの$KL_1L_{2,3}$遷移を例として示されている。図2.5は、入射電子による1価のイオン化（initial ionization）が生じたのちの過程を示したものである。電子の内殻遷移により生じた余剰のエネルギーが、それを受け取った電子

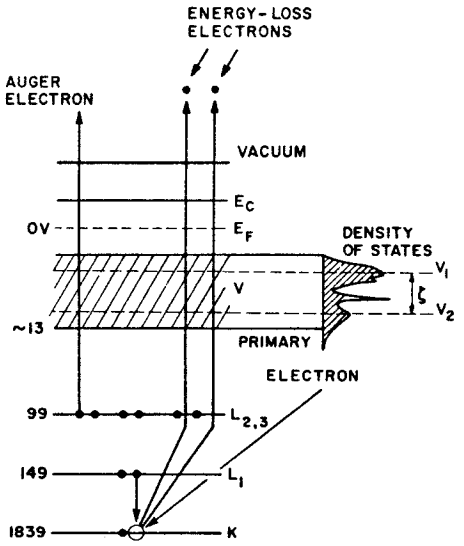


図2.5　$KL_1L_{2,3}$オージェ電子の放出過程

を固体外（真空中）に放出するのに充分であるならば、この電子は、図2.5の$L_{2,3}$準位に示された電子のように固体表面から真空中に放出される。このときシリコン原子は2価にイオン化（second ionization）され、エネルギー準位図は図2.5に示されたものとは幾分異なったものとなる。

真空中に放出されたオージェ電子のエネルギーEは、図2.5のエネルギー準位図が近似的に有効であると仮定して求めることができる。[72] 原子番号Zの元素の$KL_1L_{2,3}$オージェ電子のエネルギーE(Z)は、

$$E(Z)=E_K(Z)-E_{L_1}(Z)-E_{L_{2,3}}(Z+\Delta Z)-\phi A$$

で与えられる。ここで、ϕAはエネルギーアナライザーの実効的な仕事関数である。例えば、通常のLEED－AES装置では、グリッド材料の仕事関数である。また、$\Delta Z \sim 1$は余剰の正孔に対する補正項であり、$E_{L_{2,3}}(Z+\Delta Z)$は次のより重い元素（Z＋1）の$L_{2,3}$準位のエネルギーで近似されている。このようにして、オージェ電子のエネルギーは、X線のエネルギー準位を用いて簡単に理解することができる。しかしながら、オージェ電子は特性エネルギー損失過程や2重のイオン化の影響を受ける場合が有り、そのスペクトルは一般に複雑な構造を示す。また、複数の元素から成る試料の場合には、交叉遷移（cross transition）によるオージェ電子もスペクトルに含まれてくる。そこで、これらの影響を軽減するために、通常は、標準試料から得られた1次微分スペクトル[76]（電子数Nのエネルギー Eについての1次微分dN／dE対E曲線をオージェスペクトル と呼ぶ）を参照して元素の同定を行なうことが多い。

オージェ電子分光法は、以上に述べたように、オージェ電子のエネルギー分布を測定することによってオージェ過程を解析し、元素の同定を行なう分析手段である。エネルギーが1keV以下の低速オージェ電子が固体表面から脱出可能な深さは、既に図2.1に示したように、5～20Å程度であるため、オージェ電子分光法は本質的に表面層の組成分析に対して非常に高い感度を持っている。

2.3.2　オージェスペクトルに含まれる化学的な情報

オージェスペクトルの中に含まれている化学的な情報の主なものは、ケミカルシフトと価電子スペクトルの変化である。ケミカルシフトは、化学結合状態の変化に伴う電荷の輸送から生じた価電子帯の電子状態の変化から引き起こされる内殻準位のエネルギーシフトに起因している。ケミカルシフトは通常数ｅＶ以下で、比較的ブロードなオージェピークを用いて、これを正確に測定することはかなり困難である。

価電子スペクトルは、図2.6に示した$L_{2,3}VV$のような価電子帯を含む遷移からのスペクトルで、価電子の状態密度を直接的に反映している。そのため、価電子スペクトルは、化学結合状態の変化に対して敏感であり、炭化物や酸化物或は硅化物の形成に対して、それぞれに特有の変化を示す。[72] したがって、価電子スペクトルの形状及び強度の変化を系統的に調べることは、化学結合状態の同定に対して非常に有効である。[77] そこで、本研究においても、金属の蒸着時及び熱処理等におけるシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルの変化を測定し、表面の化学状態の同定を試みた。[67]

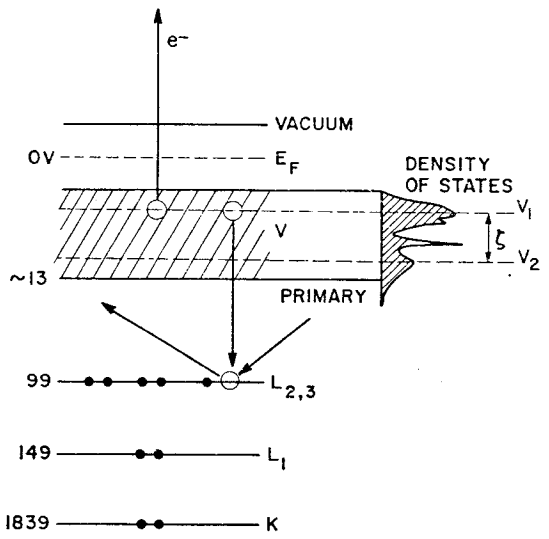


図2.6　価電子スペクトルを与える$L_{2,3}VV$オージェ電子の放出過程

2．4　実験装置及び実験方法

2.4.1　超高真空排気系

図2.7は、本研究において用いたＬＥＥＤ－ＡＥＳ実験装置の排気系の概略図を示している。

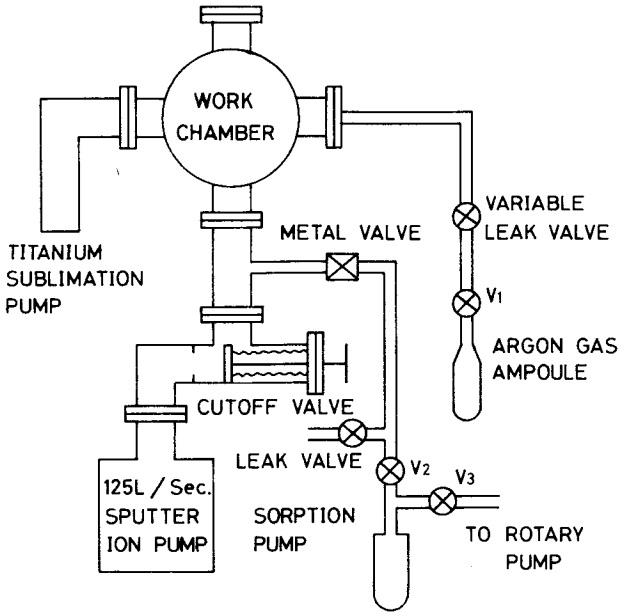


図 2.7　LEED−AES装置の超高真空排気系概略図

実験装置の排気は、次のような手順で行なった。まず、ロータリーポンプとソープションポンプを用いて10^{-4} Torr 台の真空に荒引きしたのち、荒引き系をメタルバルブによって遮断し、イオンポンプに切り換える。次に、10^{-6} Torr 台の真空度を保ちながら、実験装置全体を 200 ℃で 8 時間ベーキングする。その後、実験装置を室温まで徐冷し、サブリメーションポンプを作動させて、5×10^{-10} Torr 以下の超高真空に排気した。

イオンスパッタリングに用いるアルゴンガスは、ガラスアンプル入りの純度 99.999％のものを使用した。超高真空系へのアルゴンガスの導入はバリアブルリークバルブを通して行ない、目標とするスパッタ量に応じて、ワークチェンバー内のガス圧力を $1\times10^{-6}\sim5\times10^{-5}$ Torr に調節した。

2.4.2　LEED−AES装置

実験には、スパッタ用のイオン銃を備えたLEED−AES装置を使用した。図 2.8 は、LEED −AES装置の概略図を示している。電子光学系は、LEED−AES兼用の電子銃と 3 枚のグリッド及び蛍光スクリーンで構成されている。LEED，AES各モードの切り換えは、オージェ電

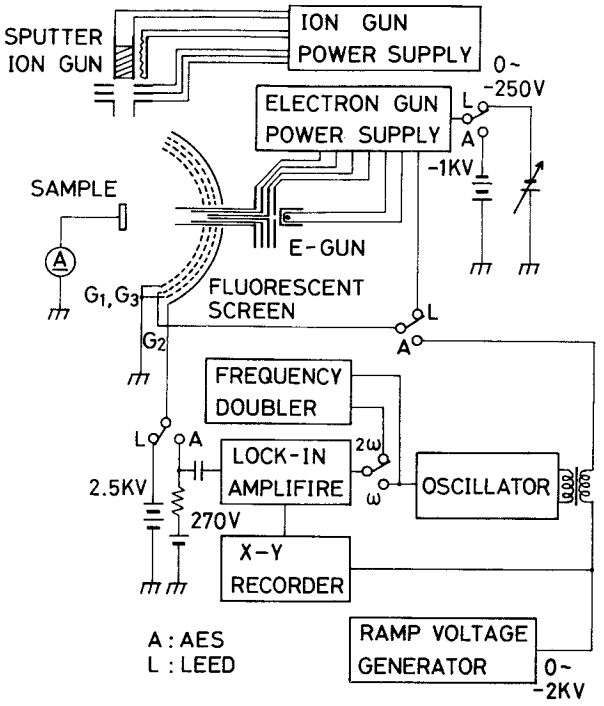


図2.8　LEED−AES実験装置の概略図

子のコレクターを兼ねた蛍光スクリーンと第2グリッドへの印加電圧及び電子銃の加速電圧を切り換えることにより行なった。LEED像の観察及びオージェ電子の測定は、全て室温付近で（熱処理後においては試料温度がほぼ室温に戻ってから）行なった。

LEED観察の手順は、次の通りである。LEED−AES装置をLEEDモードに切り換えて、単結晶試料に良く集束された、ほぼ単一エネルギーの電子ビームを入射させると、電子ビームは試料表面で回折され、後方に散乱された回折ビームは試料と第1グリッドの間の電界のない空間を走ったのち、第1グリッドと第2グリッド間に形成された阻止電界で非弾性散乱成分の除去が行なわれる。非弾性散乱成分を除去するのは、これが試料の結晶性の良否にかかわらず、一様なバックグラウンドに寄与するのみで、LEED像のコントラストを損うためである。第2グリッドを通過した回折ビームは、第2グリッドと蛍光スクリーンの間で、それを発光させるのに十分なエネルギー（3〜5KeV）にまで加速され、蛍光スクリーンにスポットとバックグラウンドを生じる。このバックグラウンドの強度は、結晶性の良否（完全な単結晶との比較において）に関係している。このようにして与えられたLEED像は、試料背面の窓から観察され、必要に応じて写真に記録される。

一方、オージェ電子の測定は、次のようにして行なう。ＬＥＥＤ－ＡＥＳ装置をＡＥＳモードに切り換え、電子銃をオージェ過程に必要な１次のイオン化（initial ionization）の励起源（E_p＝１keＶ，I_p～３μＡ）として用いる。固体表面から真空中に放出されたオージェ電子を測定するためには、２次電子のエネルギー分布を測定することが必要である。オージェ電子は、ゆるやかな勾配をもった２次電子の中に微小なピークとして存在しているため、オージェ電子分光法では、これを高感度で検出するために電子的な微分法を用いている。即ち、阻止電界型のエネルギーアナライザーを構成しているＬＥＥＤの電子光学系の第２グリッドに、微小交流成分ω（～1.7 KHz）を重畳した電圧を印加し、ロックインアンプを用いて２ω成分を検出することにより微分スペクトルとして測定した。重畳する交流成分の振幅は、オージェ電子のエネルギーが１５０ｅＶ以下のときは3.2 V_{p-p}，１５０ｅＶ以上のときは１０V_{p-p}を用いた。

2.4.3　実験方法

実験に用いたシリコン単結晶下地基板は、燐が添加されたｎ型の比抵抗が数Ω・ｃｍの（１１１）及び（１００）ウェハー（厚さ0.5 mm）を２５mm×５mmの矩形状に切り出して使用した。シリコン基板は、図2.9に示されているように、その両端をリボン状のタンタル箔で包んだのちマニピュレーターの試料台にスポット溶接して取り付けた。基板温度の測定は、シリコン基板の端を包んでいるタンタル箔の上部にスポット溶接されたクロメル－アルメル熱電対を用いて測定した。このような取り付けの方法から生じる系統的な誤差は、７００～１２００℃の高温側での光高温計による基板中央付近の実測値に輻射能による補正を加えた値と熱電対の熱起電力の読みとを比較して較正した。温度測定における測定誤差は、±３０℃程度と見積られる。

シリコン基板の清浄化は、主にイオン衝撃アニール（ＩＢＡ）法によって行なった。部分的には高温フラッシュ（～１２００℃）による方法も用いたが、何れの方法においても、清浄化されたシリコン基板表面のオージェ測定から

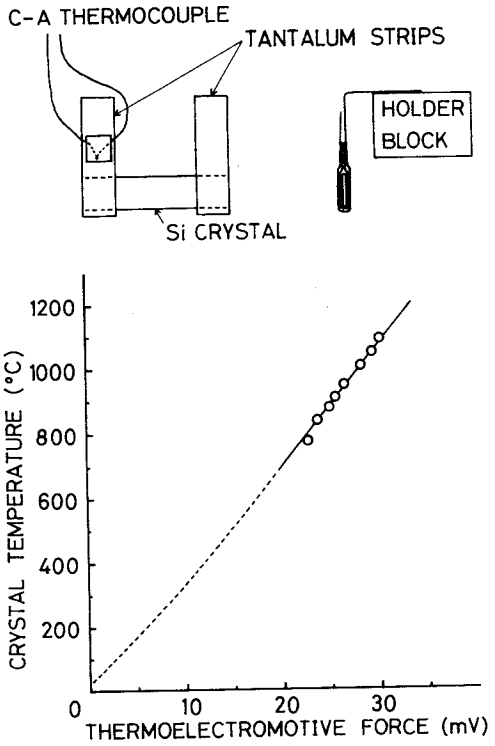


図 2.9　シリコン基板温度の測定法とその較正例

は、シリコンの他にわずかの炭素（シリコンのピーク強度の 1/500 ～ 1/1000 程度）以外に不純物を検出することはできなかった。一方、このときのＬＥＥＤ観察は、シリコン（１１１）及び（１００）清浄面における典型的なＬＥＥＤ像であるシャープな Ｓｉ（１１１）（７×７）及びＳｉ（１００）－（２×１）構造を示した。

シリコン基板表面への金属の蒸着は、蒸着する金属の性質及び目標とする膜厚により、タングステンのバスケットヒーターによる方法、線状の金属試料に電流を通じて直接昇華させる方法及び電子ビーム加熱による方法の何れかを用いた。表 2.1 に実験に用いた金属試料とその蒸発方法をまとめて示した。蒸着膜の厚さは、シリコン基板の近傍又は蒸発源とシリコン基板の間に取り付けたガラス板上に実験を通じて推積させた金属膜（２００～５００Å）の厚さを繰り返し

金　属	形　状	蒸　発　方　法
パラジウム	薄板、線	薄板はタングステンバスケットヒーターで加熱し、線は通電加熱して昇華させる。
ニッケル	線	線状試料を通電加熱して昇華させる。
白　金	薄　板	電子ビーム蒸着法
クロム	粒	タングステンバスケットヒーターを用いて昇華させる。

表 2.1　実験に用いた金属とその蒸発法

反射干渉計を用いて測定し、ある実験シリーズに要した蒸着時間と全蒸着時間との比から決定した。このような方法で求めた各シリーズにおける膜厚の測定誤差は、蒸着膜が厚い場合（～100Å）でもシリーズ間における蒸発レートの変動から20％程度は見込まれ、薄い場合（20Å以下）には50％以上に達すると推測される。

試料の深さ方向の組成分布は、アルゴンイオンを用いて試料表面のスパッタリングを行なったのち、ワークチェンバー内の残留アルコンガスを排気してオージェ測定をするという過程を繰り返し行なって調べた。スパッタリングの条件は、アルゴンイオンのエネルギー500eV、試料表面におけるイオン電流密度～1×10^{-5} A／cm^2 である。スパッタリングレートは、膜厚が既知の金薄膜についての実験から、金と硅化物を構成する金属のスパッタリングイールド[78]を用いて求めた。化合物のスパッタリングイールドを正しく求めることは極めて困難な問題であるが、金属硅化物が多くの点でむしろ金属に近い性質を持つことから、上記の方法によるスパッタリングイールドの見積りは、必ずしも荒唐無稽ではないと考えられる。典型的なスパッタリングレートは、パラジウム硅化物、ニッケル硅化物、白金硅化物及びクロム硅化物のそれぞれについて、3.5Å／分、2.4Å／分、2.3Å／分及び2Å／分である。

金属硅化物の構造（相）の同定には、超高真空中で作成した試料及び低真空中（～1×10^{-6} Torr）で金属を蒸着したのち超真空中で熱処理を行なった試料を用いて、反射型電子線回折装置による実験を行ない、その結果を参考とした。

第3章　シリコン清浄表面におけるパラジウム硅化物薄層の形成過程に関する研究

3.1 緒　　言

本章では、シリコン清浄表面におけるパラジウム硅化物薄層の形成過程に関する結果について述べる。ここで、パラジウム硅化物を取り上げた理由は、シリコン基板上でのこの金属硅化物の形成過程に関する研究例が多く、700 °C 以下の熱処理において形成される硅化物は Pd_2Si 単相のみ[15,17,18,20]で実験及び解釈が容易なこと、及びショットキー障壁用電極としての応用例も多く、[31,37~41]実用的な見地からも重要であることなどである。また、最近の表面分析手段による研究も、上記の理由から、この系を中心として行なわれており、[56~60,63,65,66]本研究[67,79]との直接的な比較、検討が可能であることも重要な一因である。

以下の節において、実験結果及びその検討について述べる。3.2節では、まず、シリコン（111）－（7×7）清浄表面へのパラジウムの蒸着過程について示し、そのあとで、パラジウム－シリコン界面の組成分布について述べる。3.3.節では、熱処理における結果について示す。また、3 4節では、Pd_2Si のイオンスパッタリングにおける構造的安定性について述べる。3.5節では、20Å 以下の極く薄い Pd_2Si 層の形成過程について言及する。さらに、3.6節では、熱処理により誘起される Pd_2Si 層上へのシリコン層の析出現象について調べた結果を述べる。最後に、3.7節では、シリコン（100）面における結果を簡単に示す。

3.2 シリコン(111)—(7×7)清浄表面へのパラジウムの蒸着

3.2.1　パラジウムの蒸着過程

シリコン（111）－（7×7）清浄表面に下地温度室温で 5×10^{-9} Torr 以下の真空度を保ちながらパラジウムの蒸着徐々に行なっていくと、図3.1に示されているように92eVにピークを持つシリコン $L_{2,3}VV$ オー

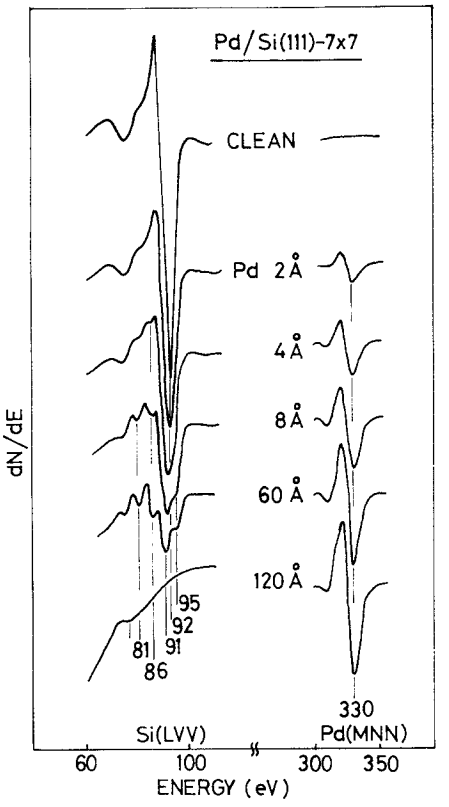
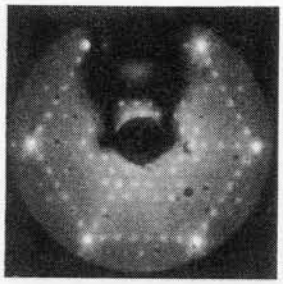


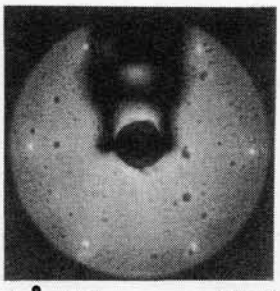
図3.1　Si(111)−(7×7)清浄表面に下地温度でPdを蒸着していったときのSi $L_{2,3}VV$ (91−92eV)とPd MNN (330eV) オージェスペクトルの変化

ジェスペクトルは、段階的な形状変化を伴いながら次第にその強度を減少していき、約10Åの蒸着量で4つのピーク（81，86，91及び95eVのピーク）から成る特徴的なスペクトルに変化した。このスペクトルは、Robinson[19]やRoth等[56]によって報告されているPd_2Siのオージェスペクトルにほぼ一致している。そのため、この特徴的なスペクトルの出現はパラジウム硅化物（Pd_2Si）の形成に対応していると考えられる。しかしながら、Freeouf等[59,60]はパラジウム硅化物の初期形成過程に関する研究において、界面付近の極く薄い硅化物層がPd_2Siに比較してよりシリコンリッチであることを報告している。したがって、この段階でのオージェスペクトルは、ややシリコンリッチなパラジウム硅化物（$Pd_{x<2}Si$）に対応していると解釈すべきであるが、ここでは、便宜的にPd_2Siに対応したものと考えて話を進める。

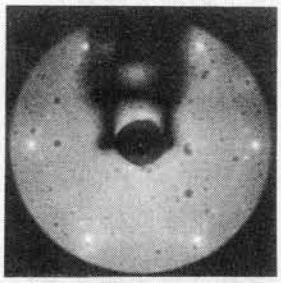
蒸着時のLEED像は、図3.2に示されているように、パラジウムの膜厚の増加に伴い（7×7）構造から（1×1）構造に変化したのち、約10Åでバックグランドのみとなった。LEEDスポットの消失時点は、オージェスペクトルにおけるPd_2Si特有のスペクトルの完成時点とほぼ一致している。したがって、室温で形成されたPd_2Siは多結晶的なものであると考えられ



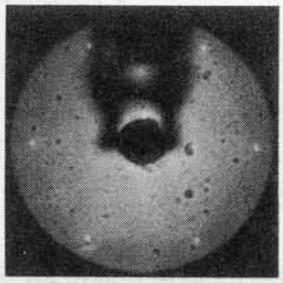
CLEAN (7x7) 35 eV



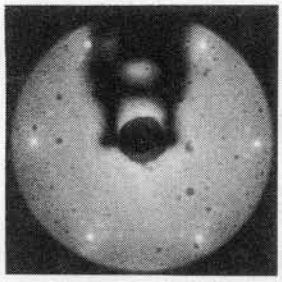
4Å Pd 35 eV



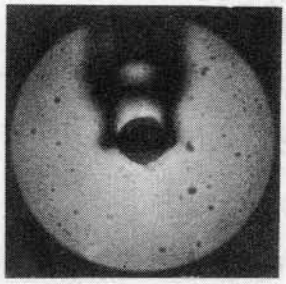
1Å Pd 35 eV



6Å Pd 35 eV



2Å Pd 35 eV



10Å Pd 35 eV

図3.2　Si(111)−(7×7)清浄表面にPdを下地温度室温で蒸着していったときのLEED像の変化

る。このことは、Hutchins 等[16]の反射型高速電子線回折（RHEED）による観察結果と一致している。しかし、Pd_2Siが室温においてもシリコン(111)面上にエピタキシャル成長することを報告しているBuckley 等[31]の結果とは異なっている。パラジウムの蒸着をさらに続けていくと、Pd_2Si特有のシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは、幾分かの形状の変化を伴いながら徐々に減少し、約100Åで消失した。このとき、オージェ測定では、78eVのパラジウムのN_1VV遷移によるピークのみが観察された。この結果から、このときの表面には、未反応の金属パラジウムのみが存在していると解釈できる。図3.3は、パラジウムの蒸着過程におけるシリコン(91〜92eV)とパラジウム($M_{4,5}NN$，330eV)のオージェピーク強度の変化を示している。パラジウムの蒸着量に対してシリコンとパラジウムのオージェピーク強度は、対称的な変化を示したのち約20Åで飽和気味となり、その後それぞれゆるや

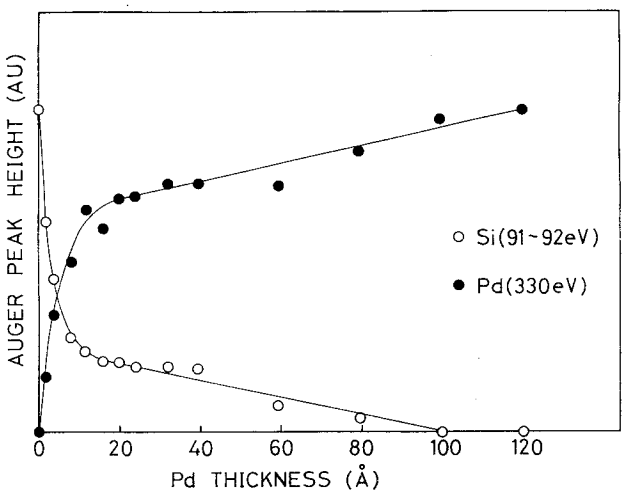


図 3.3　Si(111)−(7×7)清浄表面にPdを下地温度室温で蒸着していったときのSi$L_{2,3}$VV及びPd MNNオージェピーク強度の変化

かな減少または増加を示した。オージェピーク強度の変曲点は、大ざっぱには、Pd_2Siスペクトルの完成及びLEEDスポットの消失時点と一致している。約20Å付近でパラジウムのピーク強度が一度飽和気味になったのち徐々に増加しているのは、Pd_2Siの膜厚の増加と共に表面から深い所にあるパラジウム原子の寄与が増すこととそれに伴ってパラジウム原子による一次電子の背面散乱[80]が著しくなるためと思われる。

ところで、図3.1に示されたオージェスペクトルから、シリコン$L_{2,3}$VVスペクトルがパラジウムの蒸着量に対して系統的な変化を示すことが良くわかる。このことは、蒸着過程におけるシリコンの化学結合状態の変化を示すオージェスペクトルが、清浄シリコンのスペクトルとPd_2Si中のシリコンのそれとの簡単な一次結合で表現し得ることを示唆している。そこで、それぞれの結合状態の割合を5％きざみで変化させて、一連のシリコン$L_{2,3}$VVスペクトルを計算した。このスペクトルと実験から得られたそれとの比較を示したのが図3.4である。図3.4から明らかなように、計算から得られたスペクトルは、それぞれの結合状態の割合を適当に選ぶことにより、実験結果を非常にうまく再現できることがわかった。[67] したがって、上記に示したような方法を用いると、パラジウムの蒸着過程におけるパラジウム（硅化物）−シリコン界面の化学結合状態の変化を1原子層（シリコン（111）の場合、

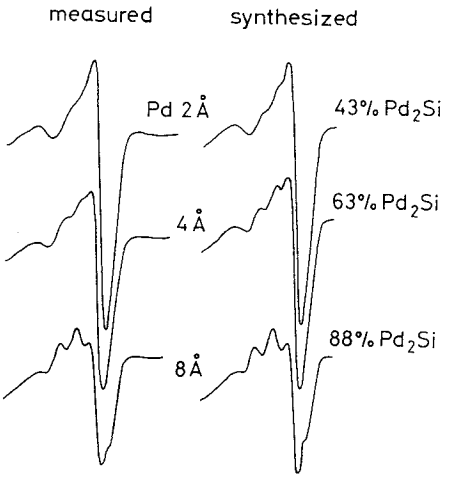


図3.4　清浄シリコン及びPd$_2$Siの$L_{2,3}$VVスペクトルから計算により求めた合成スペクトルと実験から得られたスペクトルの比較

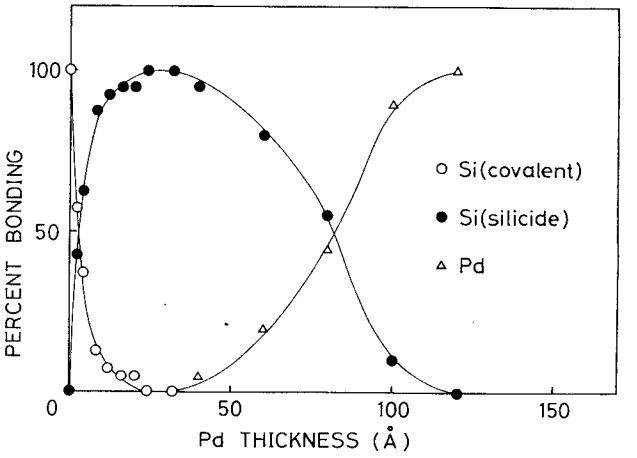


図3.5　Pdの蒸着量（膜厚）に対する表面の化学結合状態の変化

1原子層＝7.85×10^{14}原子／cm^2；パラジウムの厚さに換算すると約1Å）程度の尺度で定量的に知ることができる。また、この方法は一般的に蒸着膜と基板の間に形成された化合物の検出に対しても高い感度を持っている。[77]

図3.5は、オージェスペクトルの合成法をパラジウムの蒸着過程全体にわたって適用したときの結果を示している。ここでは、スペクトルの計算を簡単化するために、実験におけるPd$_2$Si特有の$L_{2,3}$VVスペクトルが完成する時点を中心として前後2つの成長過程に分けて、何れの場合も計算の基準となる化学結合状態は2種類とした。即ち、前半の過程において基準とするスペクトルは、共有結合状態及び硅化物（Pd$_2$Si）の$L_{2,3}$VVスペクトルであり、後半の過程においては、Pd$_2$Siの$L_{2,3}$VVスペクトル及び金属パラジウムの低エネルギー側のオージェス

ペクトル（N_1VV）を用いた。図3.5から、室温での蒸着過程において、表面の化学結合状態は蒸着量の増加に対してかなり明瞭に共有結合状態のシリコンから硅化物状態を経て、金属パラジウムに変化していくことがわかる。

以上に示した結果をまとめると、室温でのパラジウム硅化物の初期形成過程を次のように考えることができる。即ち、(1)パラジウム原子はシリコン基板上に蒸着されると同時にシリコン原子と反応して多結晶的なPd_2Siを形成し、蒸着量の増加と共にPd_2Siの表面層（$L_{2,3}VV$遷移によるオージェ電子の脱出深さ～4Å程度の厚さを持った薄層）内での存在割合が増加し、やがて表面をほぼ均一なPd_2Si層が埋め尽くす；その後、(2)Pd_2Si層は室温で反応することが可能な厚さ（～100Å程度）になるまで（3次元的な）成長を続ける；(3)Pd_2Siの形成反応が終了したのちは、パラジウムは単に金属として、Pd_2Si層表面に堆積する；というような過程である。これと同様な結果は、Roth等[56]、Ho等[57]及びFreeouf等[59,60]によって報告されている。また、Miller等[66]は、パラジウムの室温蒸着において、シリコンとパラジウムの混合領域（intermixing region，Pd_2Si層も含む）が～100Å程度にわたることを示している。このことは、本研究の場合と良く一致している。Bené等[81]は、硅化物－シリコン界面には、ガラス状の金属とシリコンの混合物が存在することを指摘しているが、パラジウム－シリコン系については、これに否定的な結果[35,57]が報告されている。

3.2.2　パラジウム薄膜－シリコン基板界面の組成分布

パラジウム（硅化物）－シリコン界面について、より以上の知見を得るために、シリコン基板上に室温でパラジウムを蒸着しただけの試料の深さ方向の組成分布を調べた。図3.6は、このときの結果を示したものである。この組成分布は、図に示されているように、3つの領域に分けることができる。即ち、(I)未反応のパラジウムが存在する領域、(II)パラジウムとシリコンが反応してPd_2Siを形成している領域、及び(III)シリコン基板の領域である。図中に示された斜線の部分は、それぞれパラジウム－Pd_2Si及びPd_2Si－

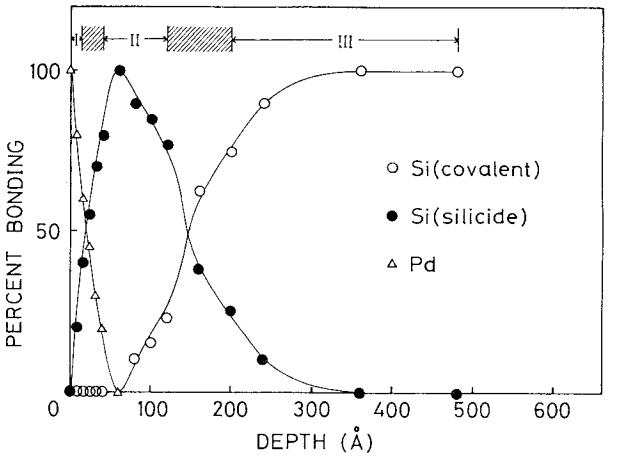


図3.6　室温でPdを蒸着しただけのPd／Si系のイオンスパッタにおける表面の化学結合状態の変化

シリコン界面領域に対応している。

図3.5と図3.6の比較から明らかなように、スパッタエッチング法を用いて得られた界面についての情報は、本質的に蒸着過程において得られたものと同じである。したがって、段階的な金属の蒸着による界面研究の方法は、ノックオン或はミキシングなどの2次的な変化[82,83]をもたらすスパッタエッチングによる方法に比べて有利な点が多い。即ち、蒸着過程における構造変化の観察ができることである。また、蒸着過程において表面が結晶性を保持しうる場合（LEEDでは単結晶のみ可、中速電子線回折（MEED）或いは、RHEEDでは多結晶も可能）には、一層有効である。そのため、本研究においては、金属硅化物の初期形成過程及び金属硅化物－シリコン界面を主に金属の段階的な蒸着による方法を用いて調べた。

3．3　パラジウム薄膜－シリコン（111）基板系の熱処理

図3.7は、シリコン（111）－（7×7）清浄表面に下地温度室温で、パラジウムを約120Å蒸着したのち熱処理したときのシリコン$L_{2,3}VV$及びパラジウム$M_{4,5}NN$スペクトルの変化を示している。また図3.8は、このときのオージェピーク強度の変化と各LEED像の出現温度領域を示したものである。蒸着直後のオージェスペクトルは、前節で示したようにパラジウム（N_1VV）スペクトルのみであり、表面が未反応のパラジウムによって覆

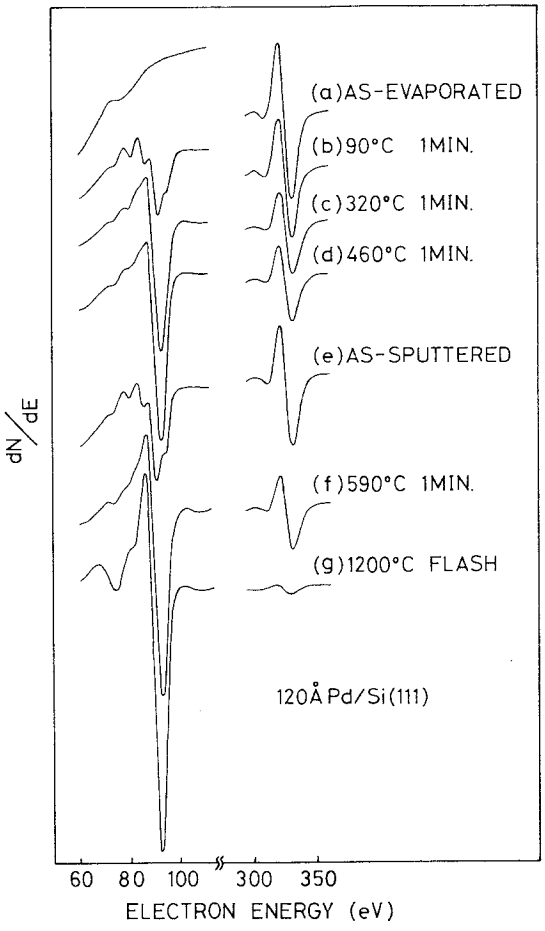


図 3.7　Si (111) − (7×7) 清浄表面に Pd を下地温度室温で約 120A 蒸着したのち、熱処理及びイオンスパッタリングを行ったときの $SiL_{2,3}VV$ (91〜92eV) と Pd MNN (330eV) スペクトルの変化

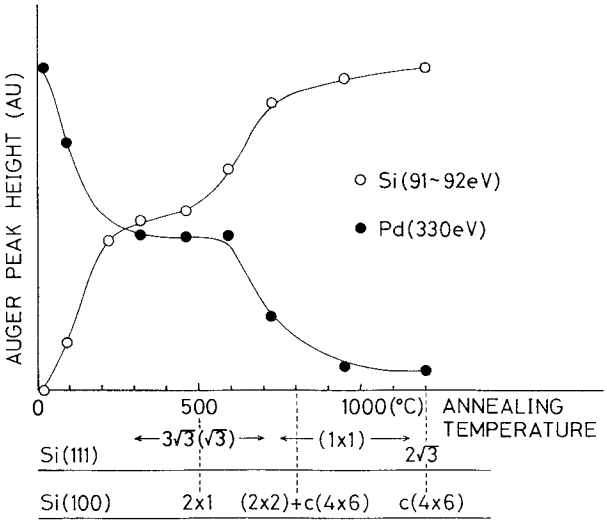


図 3.8　120Å Pd／Si (111) 系の熱処理におけるオージェピーク強度の変化とそのときに観察された LEED 像の出現温度領域。Si (100) 面において観察された LEED 像の出現温度も同時に示されている。

われていることを示している。約100℃でPd_2Si特有の$L_{2,3}VV$スペクトルが出現し、パラジウムの$M_{4,5}NN$ピークは、蒸着直後の約2／3の強度に減少した。この結果は、表面に存在していた未反応のパラジウムが全て反応し、Pd_2Siが表面まで形成されたことを示すものである。また、パラジウムのオージェピーク強度の減少の割合はPd_2Siの組成比から考えられる値に近い。ここでのLEED像は、単にバックグラウンドのみを示した。

約300℃で熱処理を行なうと、$L_{2,3}VV$スペクトルは清浄シリコンに近いものとなり、LEEDでは、図3.9に示されるような$(3\sqrt{3}\times3\sqrt{3})R30°$構造（以下では$3\sqrt{3}$構造と略して記す）が観察された。この$3\sqrt{3}$構造は約700℃

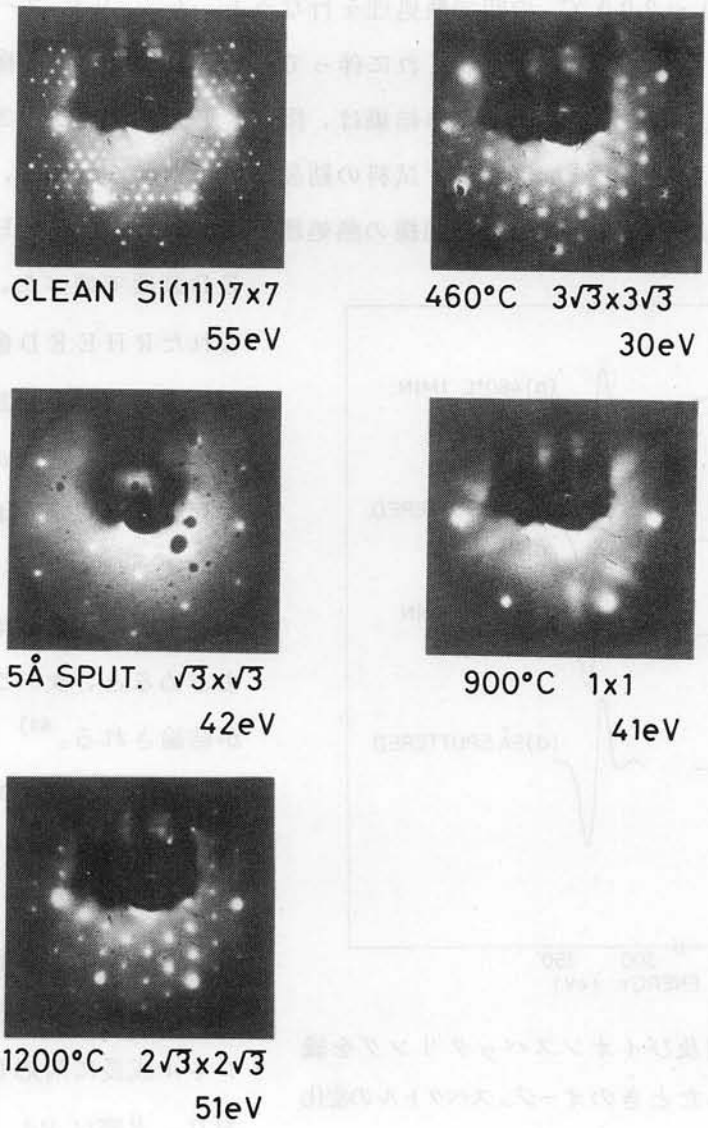


図3.9 120Å Pd／Si（111）系の熱処理及びイオンスパッタリングにおいて観察されたLEED像

まで安定であり、オージェスペクトル及びピーク強度の変化もこの結果に対応して著しい変化は見られない。 従来の報告[15〜20]によれば、この温度領域でPd_2Siがシリコン（111）面上でエピタキシャル成長するとされている。そこで、このことを確かめるために、$3\sqrt{3}$構造を示す表面をイオンスパッタリングにより数原子層除去した。すると、オージェスペクトルにおいてPd_2Si特有の$L_{2,3}VV$スペクトルが出現すると共に、LEED像は$3\sqrt{3}$構造から（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）R30°構造（以下、$\sqrt{3}$構造と略す）に変化した。次に、300〜700℃ の間で熱処理を行なうと、$L_{2,3}VV$ スペクトルは再びシリコン的なものとなり、これに伴ってLEED像は、$\sqrt{3}$構造から$3\sqrt{3}$構造に変化した。このときの結果は、図3.7、図3.9及び図3.10に示されている。また、$\sqrt{3}$構造を示す試料の結晶構造を調べるために、$\sqrt{3}$（$3\sqrt{3}$）構造を観察したときと同様の熱処理を行なった試料をRHEED装置で調べた。得られたRHEED像の解析の結果から、試料表面にはPd_2Siのみが存在することがわかった。

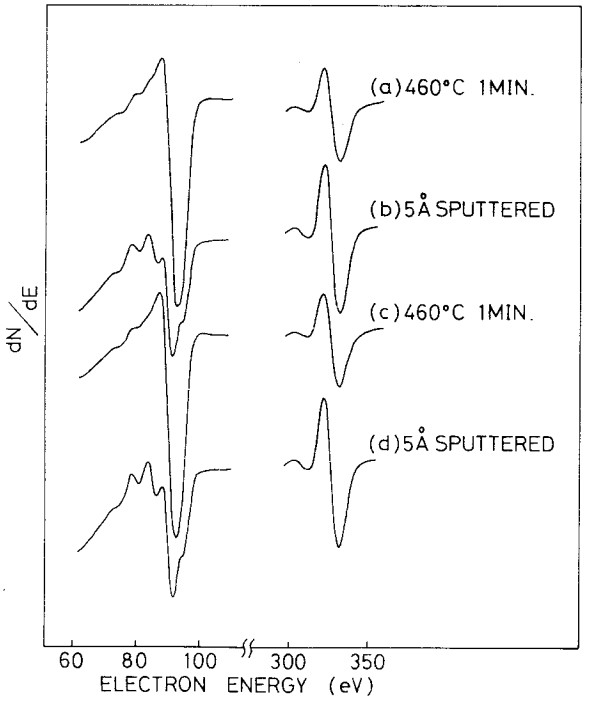


図3.10　熱処理及びイオンスパッタリングを繰り返したときのオージェスペクトルの変化

以上に述べた結果をまとめると、次のことが結論される。[67] 即ち、(1)熱処理においてPd_2Si表面は極く薄いシリコン析出層によって覆われる。(2)$\sqrt{3}$構造はPd_2Siのエピタキシャル成長に対応しており、実際はPd_2Si

(0001)－(1×1)である。 Pd_2Si(0001)面の単位格子の長さa＝6.53Å[31]は、約2%の誤差でシリコン(111)面の原子間距離a′＝3.84Åの$\sqrt{3}$倍に一致しており、この誤差は、一般のLEED測定における分解能(≦2%)と同程度である。したがって、(3)3$\sqrt{3}$構造は、 Pd_2Si(0001)－(3×3) Si であると解釈される。エピタキシャル成長の方位関係は、Pd_2Si (0001), $\langle 10\bar{1}0\rangle$ // Si(111), $\langle \bar{1}10\rangle$である。この結果は、Buckley 等[31]、Hutchins 等[16]などの報告に一致している。

Pd_2Siの結晶構造[84]については、既に良く知られており、図3.11はBuckley 等によって示されたPd_2Si の底面とC_0 ／2面の原子配列図を再

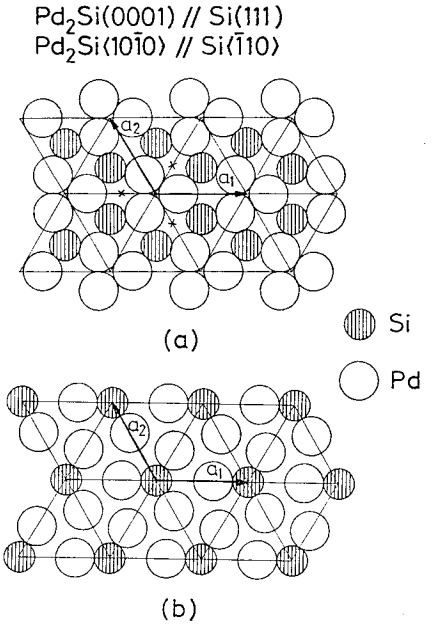


図3.11
Pd_2Si (0001)面、(a)底面、(b) 1／2 C_0面配列。[31]
ベクトルa_1及びa_2は単位格子を示しており、その長さは$|a_1|=|a_2|=6.53$Åである。また、(a)に示された×印は基板のSi 原子の位置を示している。

掲したものである。ここで、図3.11(a)は同時にシリコン(111)面上でのPd_2Si のエピタキシャル成長の様子を示している。図3.11(a)からわかるように、Pd_2Si の底面におけるシリコン原子の配置は、これらの原子によって形成される六角形の中心にシリコン原子が存在しないことのみ、シリコン(111)面での原子配置と異なっている。このことから、シリコン(111)面上でのPd_2Si のエピタキシャル成長は、Pd_2Si の底面から始まるものと考えられる。また、シリコン析出層の厚さ

は、熱処理及びイオンスパッタリングにおけるパラジウムのオージェピーク強度の変化とパラジウムのオージェ電子（３３０ｅＶ）の脱出深さ（～8Å）から、オージェ電子の固体表面からの脱出における指数減衰則[72]（exponential low of attenuation ）を適用して、３～５Å程度であると見積られた。

van der Weg 等[85]は、シリコン基板上に蒸着したパラジウム薄膜（３００～９５０Å）に、４０～４００keVのアルゴンイオンを注入（$>10^{16}$ イオン/cm^2）することによってPd_2Siが形成されることを報告しているが、本研究の場合は、アルゴンイオンのエネルギー（５００ｅＶ）が彼等の場合に比較して十分低く散乱断面積が大きいため、硅化物形成の可能性は低くスパッタ効果が優勢であると考えられる。

７００℃以上で熱処理を行なうと、シリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは、清浄シリコンと同程度にまで回復し、パラジウム（３３０ｅＶ）のオージェピーク強度は、図3.8に示されているように、急激に減少した。この段階においては、イオンスパッタリング後もPd_2Si特有のスペクトルは全く出現せず、Pd_2Siは分解しているものと考えられる。このときのＬＥＥＤ像は、特有のストリークを伴った（１×１）構造であった。約１２００℃でフラッシュすると、（$2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$）R 30°構造（以下、$2\sqrt{3}$構造と略す）が出現した。この構造は、イオンスパッタリング及び１２００℃フラッシュの繰り返しにおいても安定であり、パラジウムはシリコン基板中に深く拡散しているものと考えられる。表3.1にシリコン（１１１）面において観察され

LEED像	解釈	被覆率*
(√3x√3)-R30°	Pd_2Si(0001)-(1x1)	----
(3√3x3√3)-R30°	Pd_2Si(0001)-(3x3)Si	----
(1x1) with streaks	Si(111)-(1x1)Pd	>0.1ML
(2√3x2√3)-R30°	Si(111)-(2√3x2√3)-R30°-Pd	~0.1ML

＊ＡＥＳデータからの見積り

表3.1　Pd／Si(111)系において観察されたＬＥＥＤ像とそのときの表面構造

たＬＥＥＤ像とその解釈を示した。

実際の表面とＬＥＥＤ像の対応を調べるために、熱処理温度の異なるいくつかの試料について走査形電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察を行なった。図3.１２は、そのときの結果を示している。この結果から明らかなように、Pd_2Si表面は、シリコンの清浄表面と同程度に滑らかである。一方、(1×1)及び$2\sqrt{3}$構造を示す表面には、島状構造のパラジウムが存在している。このことから（1×1）及び$2\sqrt{3}$構造は、これらの島状パラジウムの間にある領域からもたらされたものであると考えられる。

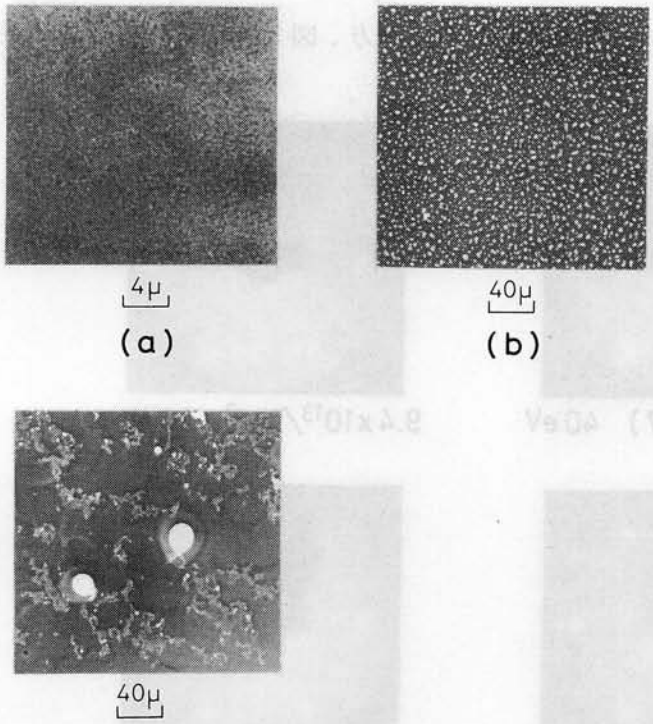


図3.1 2 (a)Pd_2Si 表面、(b)（1×1）表面及び(c)$2\sqrt{3}$表面から得られたＳＥＭ像。(b)及び(c)では Pd の島（白色の部分）が明瞭に見られる。

3．4 イオンスパッタリングにおけるPd_2Siの構造的安定性

既に、3.3節で述べたように、Pd_2Si 膜はイオンスパッタリング に対して驚くべき安定性を示す。即ち、Pd_2Si の結晶構造はイオンスパッタリング後においても保存されており、[86] そのＬＥＥＤ像を観察することができる。そこで、この構造的安定性がどの程度のものであるのかを定性的に評価する

ために、イオンスパッタリングにおけるシリコン（111）－（7×7）清浄表面の構造変化をＬＥＥＤによって調べた。図3.１３は、そのときの結果を示している。（７×７）構造は、約２×10^{14}／cm^2のアルゴンイオンドーズ量で（１×１）構造に変化した。その後、ＬＥＥＤ像は、約３×１０^{14}／cm^2のドーズ量でバックグラウンドのみとなった。一方、図3.14は、$3\sqrt{3}$構造を示

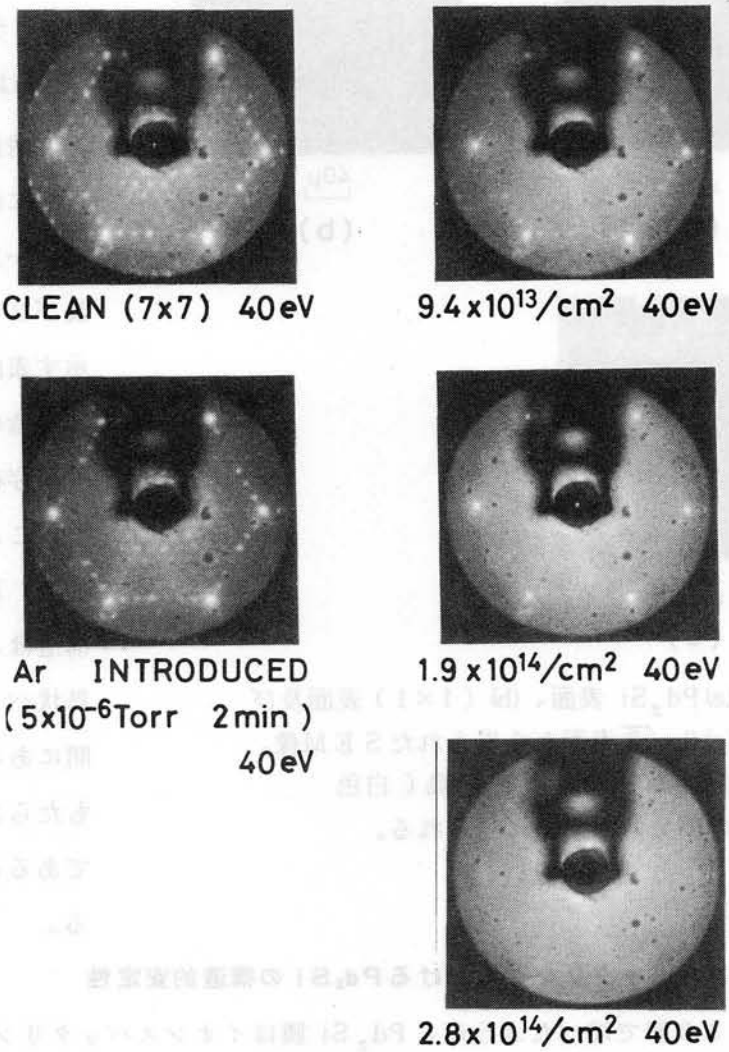
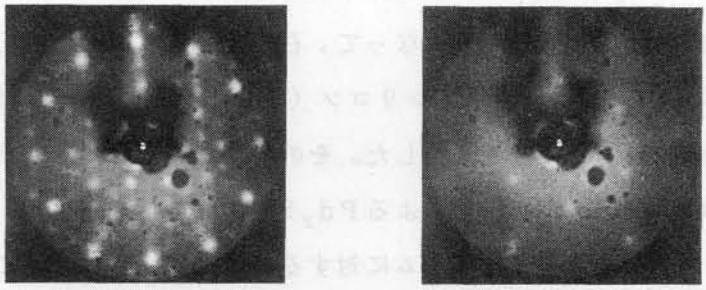


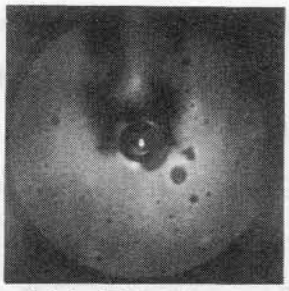
図3.１３　Si(１１１)－（７×７）清浄表面をイオンスパッタリングしたときのＬＥＥＤ像の変化。Arドーズ量１×１０^{15}／cm^2は約１Å スパッタに相当する。

す表面をイオンスパッタリングしたときの表面構造の変化を示している。図3.14には示されていないが、$3\sqrt{3}$構造はイオンスパッタリングに対して極めて敏感であり、約$3\times10^{14}/cm^2$のドーズ量でバックグラウンドのみとなった。この結果は、(7×7)構造の場合の結果と非常に良く一致しており、表面に析出したシリコン層が清浄シリコンにかなり近いものであることを示

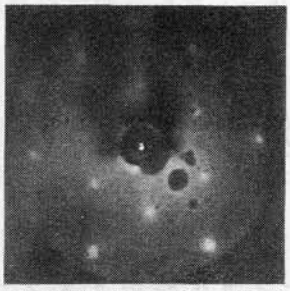


$(3\sqrt{3}\times3\sqrt{3})R30°$ 35eV

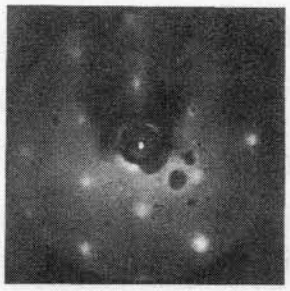
$4.5\times10^{15}/cm^2$ 35eV



$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$
Ar Dose$(2.3\times10^{15}/cm^2)$
35eV



$9.0\times10^{15}/cm^2$ 35eV



$1.5\times10^{16}/cm^2$ 35eV

図3.14　Pd_2Si 上のSi析出層をイオンスパッタリングしたときのLEED像の変化。Ar ドーズ量$1\times10^{15}/cm^2$は約1Åスパッタに相当する。

していると考えられる。表面のシリコン層が除去されていくにつれて、$\sqrt{3}$構造は次第に明瞭なものとなった。その後、イオンスパッタリングを継続しても、このＬＥＥＤ像は、Pd_2Si 特有のオージェスペクトルが検出できる限り観察することができた。したがって、Pd_2Si エピタキシャル膜においては、Ｈｏ等[87] が報告しているようなパラジウム原子の優先スパッタリングはなく、Pd_2Si膜はその組成比を保存したままで層状に除去されていくものと想像される。極く最近になって、石原等[88]は、イオン注入（Ar^+，５０～２００ＫｅＶ）によってシリコン（１１１）基板上にPd_2Si エピタキシャル膜が成長することを報告した。その中で、彼等は、Pd_2Si エピタキシャル膜の形成がイオン注入によるPd_2Siの形成促進（作用）とPd_2Siエピタキシャル膜のイオンビームに対する構造的安定性によることを指摘している。即ち、イオンビームによって形成されたPd_2Si は、パラジウム蒸着膜とシリコン基板の間に自然発生的に形成されたPd_2Si エピタキシャル層を核としてその上にエピタキシャル成長し、このエピタキシャル膜はイオンビームによる損傷をほとんど受けない。石原等の報告は、イオンエネルギーの点において本研究の場合と異なってはいるが、本質的には、本研究において観察された現象と同じであると考えられる。これらの解釈において、Pd_2Siエピタキシャル膜がイオンビームによる損傷を全く受けないと考えることは、不自然である。したがって、Pd_2Si エピタキシャル膜の構造的安定性は、現象的には、イオンビームによる損傷が室温で既に修復（或は焼鈍）されることによると考えられる。このことを明らかにするためには、試料を低温（例えば液体窒素温度７７Ｋ）に保った状態で、先に述べたと同様の実験を行なう必要があろう。

以上に述べてきたようなPd_2Si エピタキシャル膜の構造的安定性が何に起因するかについては、現在のところ明らかではないが、この特性は、(1) Pd_2Si の結晶構造が六方晶であり、Ｃ軸方向では層状構造となっていること、(2) Pd_2Si 結晶内でのパラジウム原子の配置が金属パラジウム（面心立方晶）のそれと大差なく、Pd_2Si の性質が多分に金属的[41]であること等に

関連しているものと推測される。

3．5 パラジウム膜が薄い場合に対する結果

図3.15は、シリコン（111）清浄表面に下地温度室温でパラジウムを約10 Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトルの変化を示している。図3.15に示されるように、蒸着直後のオージェスペクトルは、既にPd_2Si 特有のスペクトルを呈しており、表面には多結晶的なPd_2Si が存在することを示している。約100℃で熱処理を行なっても、オージェスペクトルには何の変化も見られず、LEED像はバックグラウンドのみを示した。約300℃でシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは清浄シリコンに近いものとなり、$3\sqrt{3}$構造が観察された。約500℃では、$L_{2,3}VV$ スペクトルはさらに清浄シリコンに近いものとなった。ここで、$3\sqrt{3}$構造を示す表面をイオンスパッタリングにより5 Å

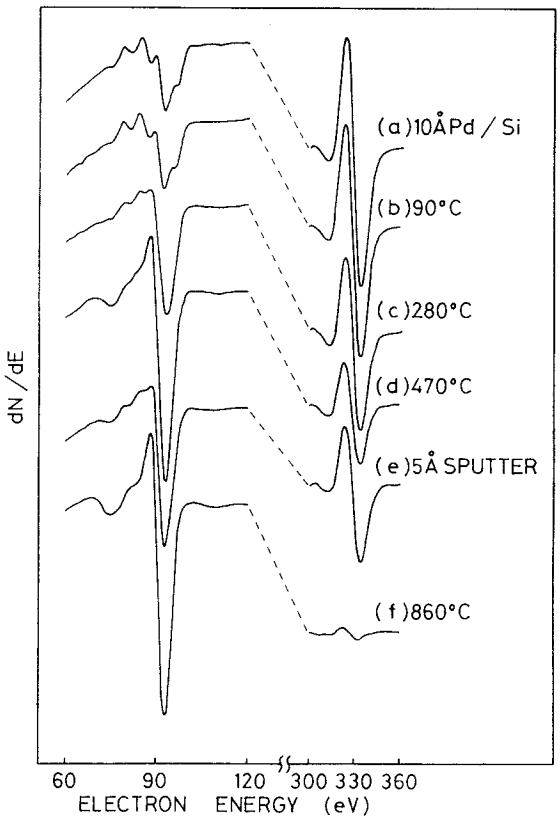


図3.15 Si（111）－（7×7）清浄表面にPdを約10Å蒸着（下地温度は室温）したのち、熱処理及びイオンスパッタリングを行なったときの$SiL_{2,3}VV$（91～92eV）とPd MNN（330eV）スペクトルの変化

程度除去すると、図3.16に示されるように$\sqrt{3}$構造が出現し、オージェ測

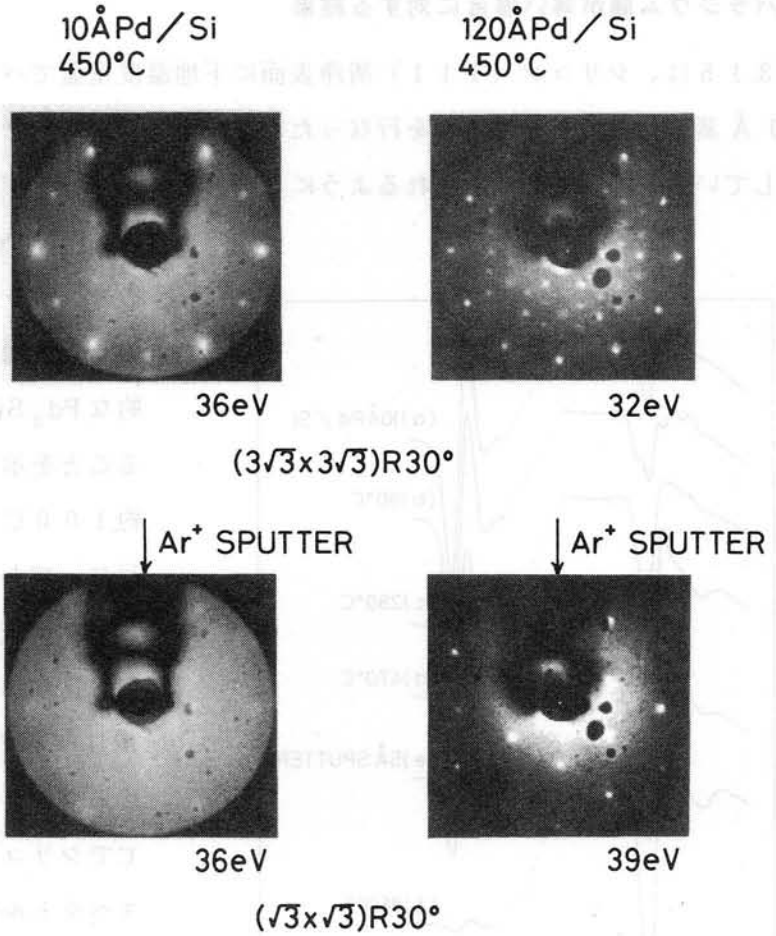


図3.16　室温でのPd の初期蒸着量の違いによるＬＥＥＤ像の変化

定においては、$L_{2,3}VV$ スペクトルが幾分、硅化物的スペクトルに近いもの変化し、パラジウムのオージェピークが増大した。これは、先の結果と本質的には全く同一である。しかしながら、図3.16から明らかなように、パラジウムの蒸着量が１０Åの場合の$\sqrt{3}$構造は、１２０Åの場合のそれに比べてかなり強いバックグラウンドを伴っている。

ところで、バックグラウンドの強度は、図3.13及び3.14に示した結果

から、主にシリコン基板の影響によると考えられる。したがって、パラジウムの初期蒸着量が少ない場合（１０～２０Å程度）には、熱処理においてエピタキシャル成長したPd_2Si 層は均一ではなく、島状であると考えられる。また、このときの$L_{2,3}VV$スペクトル（図3.１５(e)）から、3.2.1節で述べた方法を用いて表面層内のPd_2Si の割合を見積ると、Pd_2Si の量は蒸着直後と比較して約１／２程度に減少している。このことは、Pd_2Si のエピタキシャル成長に際して、約半分のPd_2Si が分解することを示唆している。それゆえ、Pd_2Si －シリコン界面付近には、Pd_2Si の分解から生じたパラジウムがかなり高い濃度で存在していると考えられる。したがって、Pd_2Si －シリコン界面は、幾分ぼやけたものであろうと思われる。

一方、エピタキシャル成長したPd_2Si 層は、厚い膜の場合と同様で、700℃まで安定であった。室温でのパラジウムの蒸着量が５Å以下の場合には、３００～７００℃の熱処理においてもPd_2Si のエピタキシャル成長は認められず、シリコン基板からのものと考えられる（１×１）構造が出現するのみであった。それゆえ、室温で形成された多結晶的な Pd_2Siは、熱処理において簡単に分解してシリコン基板中に拡散しているものと考えられる。

以上に示した結果についてまとめると、(1) Pd_2Siのエピタキシャル成長には、室温で形成された多結晶的な Pd_2Si の部分的な分解を伴う；(2)本研究において、Pd_2Si のエピタキシャル層を観察するためには、室温での１０Å以上のパラジウムの初期蒸着量を必要とした；(3)エピタキシャル成長した Pd_2Si 層は極く薄い場合（～１０Å）においても、厚い Pd_2Si 膜と同様の熱的安定性を示す；である。

3．6 熱処理におけるパラジウム硅化物表面へのシリコン薄層の析出

既に3.3節で示したように、熱処理後のパラジウム硅化物表面は、５Å程度のシリコン薄層で覆われている。図3.１７は、このシリコン析出層の厚さの熱処理温度に対する依存性を調べたときのシリコン$L_{2,3}VV$ スペクトル及びパラジウム$M_{4,5}NN$スペクトルの変化を示している。約２７０℃で熱処理

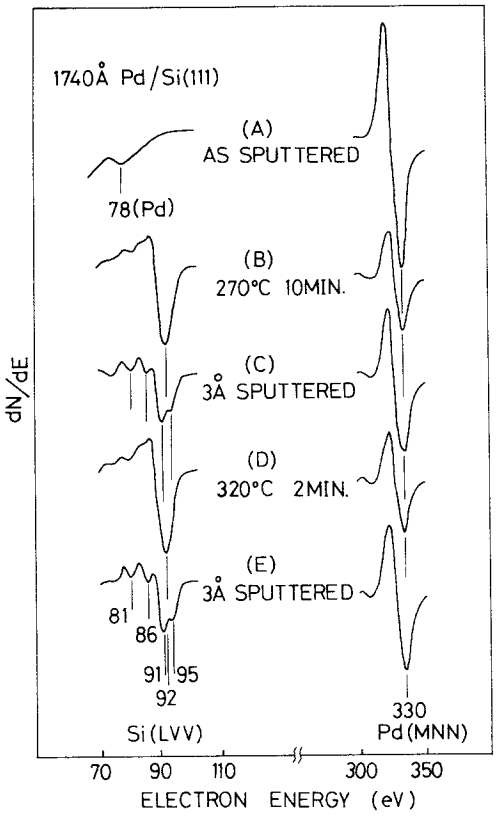


図3.17
熱処理及びイオンスパッタリングを繰り返したときの$SiL_{2,3}VV$（91～92eV）とPdMNN（330eV）スペクトルの変化

した試料は、清浄シリコンに近い$L_{2,3}VV$スペクトルを示しているが、この表面をイオンスパッタリングにより2－3Å程度除去すると、Pd_2Si特有の$L_{2,3}VV$スペクトルが出現した。この過程を繰り返していくと、650℃程度まで同様の現象が観察された。ここで用いた試料は、10^{-6} Torr台の低真空中で作成したものであるが、いま上で示した結果は、超高真空中で作成した試料において観察されたものと同じである。したがって、パラジウム硅化物の形成後において観察されるこの現象は、試料の作成条件によらないと考えられる。

図3.18に表面に析出したシリコン層の厚さと熱処理温度の関係を示した。ここで、シリコン層の厚さは、既に述べたように、パラジウムのオージェ電子の脱出深さを8Åとし、熱処理及びイオンスパッタリングにおけるその強

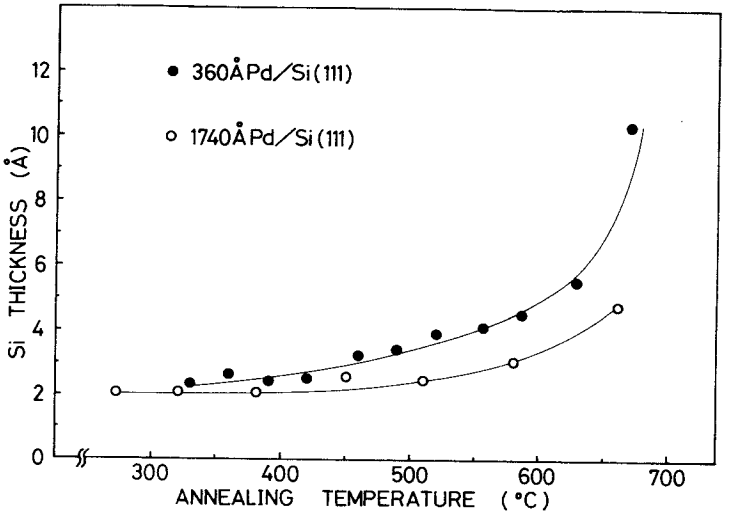


図 3. 18
熱処理温度とSi析出層の厚さの関係

度の変化から概算した。これによって得られた値は、５００ｅＶのアルゴンイオンによるシリコンのスパッタリングイールド[78]から見積られた値と比較的良く一致している。この結果から、２５０～６５０℃の温度範囲で、シリコン層の厚さがほぼ一定（５Å以下）となっていることがわかる。また、１～１０分の間で熱処理時間を変えた場合においても、図3.１９に示されているように、シリコン層の厚さはほぼ一定である。したがって、Pd_2Si 表面は、熱処理中に析出した数原子層のシリコン薄層によって安定化されるものと解釈される。このことは、Pd_2Si の比較的小さい生成熱[69]（0.45ｅＶ）に関連していると考えられる。実際、0.45～0.68eVの生成熱を持つ白金硅化物(Pt_2Si

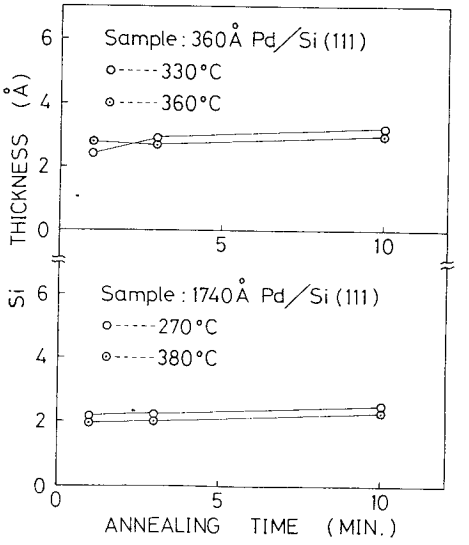


図 3. 19　熱処理時間とＳｉ析出層の厚さの関係

或はPtSi）の熱処理においても、同様の現象が観察されている（5.4節）。

シリコン層の厚さが熱処理条件によらないのは、本研究が炭素や酸素或は金属などのシリコン層に対する反応物が存在しない超高真空中で行なわれたためと解釈できる。実際、Olowolafe 等[89]は、Pd_2Si 上にクロムを蒸着して熱処理することにより、Pd_2Si 層上に$CrSi_2$が形成されることを報告している。したがって、Pd_2Si 上のシリコン層と適当な物質を接触させ、熱処理を行なうことによって3次元的な集積を行なうことが可能であると考えられる。

3.7 シリコン（100）面における結果

シリコン（１００）－（２×１）清浄表面に室温でパラジウムを蒸着していくと、（１１１）面の場合と同様、約１０ÅでPd$_2$Si 特有のL$_{2,3}$VVスペクトルが出現し、この時点でLEEDスポットも消失した。その後、約４５０Åまで蒸着を続けても、新たなＬＥＥＤ像は現われなかった。このときの結果は、（１１１）面にパラジウムを１２０Å蒸着したときと全く同じあり、蒸着後の表面構造は未反応パラジウム層、多結晶的な Pd$_2$Si 層及びシリコン基板から成る３層構造であると考えられる。

次に熱処理における結果について示す。図3.２０はシリコン（１００）基板上にパラジウムを約４５０Å蒸着したのち、熱処理及びイオンスパッタリングを行なったときのオージェスペクトルの変化を示している。また、このときのオージェピーク強度の変化とＬＥＥＤ像の出現温度は、既に、図3.8において示した。図3.8のオージェピーク強度の変化は（１１１）面についての結果であるが、（１００）面についても同様であるので省略した。約５００℃で熱処理を行なうと、（２×１）構造が観察された。（２×１）構造は、このときのオージェスペクトルから、（１１１）面での$3\sqrt{3}$構造に対応していると考えられる。したがって、ＬＥＥＤ像は、Pd$_2$Si 上のシリコン薄層から生じていると思われる。ところで（１００）面では、３００～７００℃

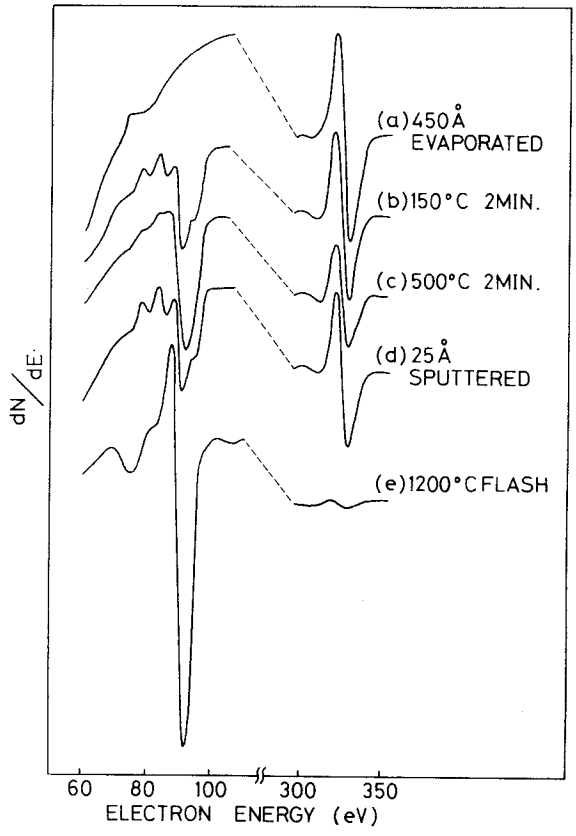


図3.20　Si（100）清浄表面に下地温度室温でPdを約450Å蒸着したのち、熱処理及びイオンスパッタリングを行なったときの$SiL_{2,3}VV$（91−92eV）とPd MNN（330eV）オージェスペクトルの変化

で熱処理を行なったのちのイオンスパッタリングにおいてPd_2Si特有の$L_{2,3}VV$スペクトルは出現するが、そのときの表面からはLEEDスポットを観察することができなかった。それゆえ、Pd_2Siは、シリコン（100）面上で多結晶的に成長していると考えられる。しかし、最近になって、Vaidya等[90]は（100）面においても、その面内の｛111｝面上に島状のPd_2Siがエピタキシャル成長することを報告している。このPd_2Si結晶の大きさは5μm×2μm程度で、その長辺は<1$\bar{1}$0>方向に平行である。シリコン（100）面におけるPd_2Siのエピタキシャル成長については、今後の課題としたい。

約800℃で、（2×2）とc（4×6）構造が混在したLEED像が出現した。最後に、1200℃のフラッシュにより、c（4×6）構造が観察された。この構造は、（111）面における$2\sqrt{3}$構造と同様、イオンスパッタリング及び1200℃フラッシュに対しても安定であった。以上に述べ

たＬＥＥＤ像は、図3.２１に示されている。

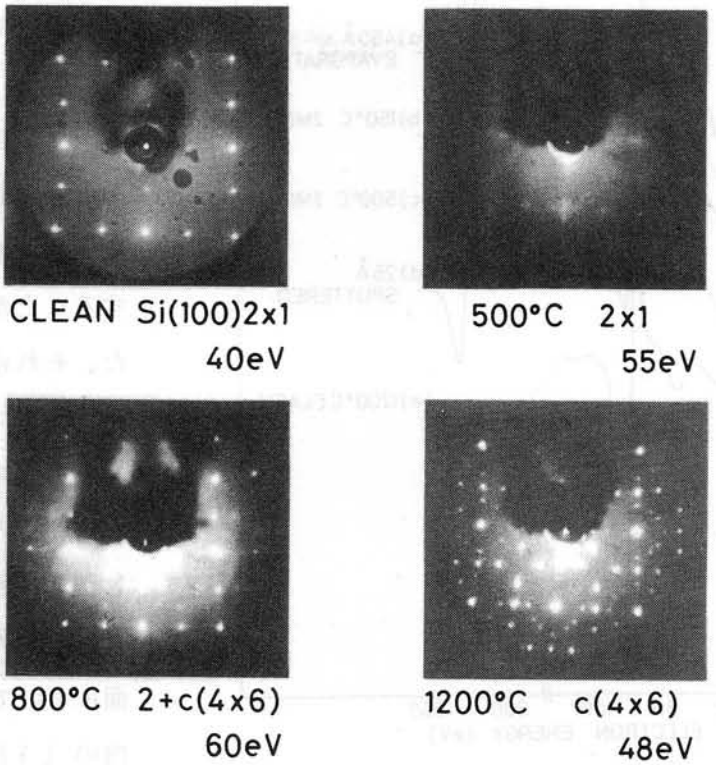


図3.21　Pd／Si(１００)系の熱処理において観察されたＬＥＥＤ像

3.８まとめ

この章では、シリコン清浄表面におけるパラジウム硅化物の初期形成過程を室温でのパラジウムの蒸着過程と熱処理過程に分けてその結果を示した。ここでの主な結果は、次の通りである。

(1)シリコン清浄表面に蒸着されたパラジウムは、室温においても基板シリコンと反応を起こし、多結晶的なパラジウム硅化物層（Pd_2Si）を形成する。

(2)室温で１０Å程度以上の厚さを有するPd_2Si薄層は、３００～７００℃の熱処理においてシリコン（１１１）面上にエピタキシャル成長する。その方

位関係は、Pd_2Si(0001)、<10$\bar{1}$0>//Si(111)、<1$\bar{1}$0>である。一方、シリコン(100)基板上で形成されるPd_2Siは多結晶である。

(3)熱処理後のPd_2Si層の表面は、5Å以下のシリコン薄層で覆われている。シリコン(111)基板では、このシリコン層はPd_2Si上にエピタキシャル成長しており、LEED像($3\sqrt{3}\times3\sqrt{3}$)R30°を与える。シリコン(100)基板上のPd_2Siについても、同様のシリコン層の析出が認められる。

(4)Pd_2Siの結晶構造はイオンスパッタリングに対して極めて安定であるため、熱処理において析出したシリコン薄層をイオンスパッタリングを用いて除去することによりPd_2Si表面を直接観察することが出来る。シリコン(111)面上にエピタキシャル成長したPd_2Si表面は、LEED像($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°を与える。

(5)700℃以上の熱処理においては、Pd_2Siは分解し、下地シリコン表面にパラジウムの吸着構造 Si(111)−($2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$)R30°−Pd, Si(100)− c(4×6)−Pdを残す。

項目(3)、(4)及び(5)は、本研究で得られた新たな知見である。図3.22に、シリコン(111)基板における結果を模式的にまとめて示した。

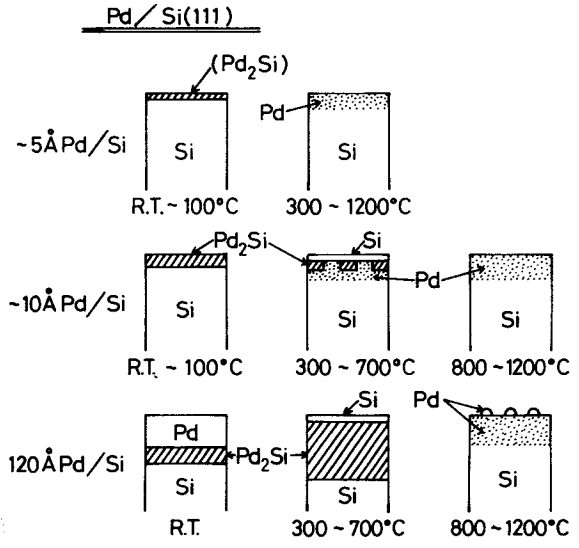


図3.22 Pd/Si(111)系の室温及び熱処理における表面構造を模式的に表わした図

第4章　シリコン清浄表面におけるニッケル硅化物薄層の形成過程に関する研究

4.1 緒　言

本章では、シリコン清浄表面におけるニッケル硅化物薄層の初期形成過程に関する結果について述べる。ここで、ニッケル硅化物を選んだ理由は、この硅化物を構成するニッケルがパラジウムと同じくⅧ族遷移金属であること、また、ニッケル硅化物がn型シリコンと比較的高い障壁を形成し、ショットキー素子用電極材料としての実用的価値が高いためである。さらに、最もシリコンリッチなニッケル硅化物である $NiSi_2$ の格子定数が、シリコンのそれに極めて近く、シリコン清浄表面上でのこの硅化物エピタキシャル成長の過程にも興味が持たれるためである。

以下の節では、実験結果とその検討について述べる。4.2節では、シリコン（111）－（7×7）清浄表面へのニッケルの蒸着過程について示し、4.3節では、熱処理における結果について述べる。4.4節では、ニッケル－シリコン（111）系の熱処理において観察された（7×7）構造について述べる。また、4.5節では、シリコン（111）面上にエピタキシャル成長させた$NiSi_2$（111）面上へのニッケルの蒸着過程において観察された（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）R30°構造（以下、$\sqrt{3}$構造と略す）について述べる。最後に、4.6節では、ニッケルの蒸着膜が極く薄い場合の結果について示す。

4.2 シリコン(111)－(7×7)清浄表面へのニッケルの蒸着

図4.1は、シリコン（111）－（7×7）清浄表面に下地温度室温でニッケルを 5×10^{-9} Torr 以下の超高真空中で蒸着していったときのニッケル$M_{2,3}VV$（61eV）及びシリコン$L_{2,3}VV$（92eV）スペクトルの変化を示したものである。ニッケルの蒸着量の増加に伴って61eVのニッケルピークは次第にその強度を増していくが、その形状はほとんど変化を示さない。一方、92eVのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは次第に減少し、それにつれて、その形状に幾分変化が見られる。既にパラジウム硅化物につい

て示したように、$L_{2,3}VV$ スペクトルにおける微細構造[56] の出現は金属硅化物の形成に対応している。したがって、ニッケルの蒸着時におけるオージェスペクトルの測定結果から、既に室温で、ニッケル硅化物が形成されていると考えられる。Abatti等[64]は、光電子分光法（UPS）による研究において、ニッケル－シリコン系についても、パラジウム－シリコン系と同様の金属とシリコンの混合状態（intermixing）が室温においても見られることを報告しており、これは、上記の推論を支持するものと思われる。

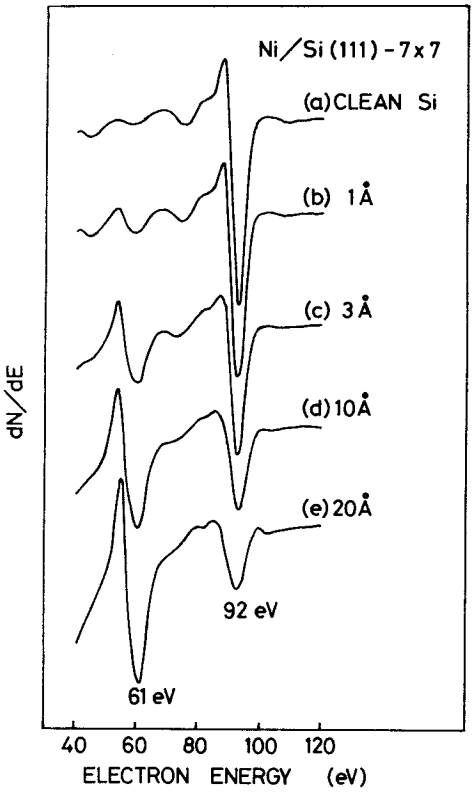


図4.1　Si(111)－(7×7)清浄表面に下地温度室温でNiを蒸着していったときのオージェスペクトル（Ni(61eV)，Si(92eV)）の変化

一方、蒸着時におけるLEED像の変化は、パラジウムの場合と同様で、（7×7）構造から（1×1）構造に変化したのち、約10Åでバックグラウンドのみとなった。図4.2に、このときの様子を示した。この結果から、室温で形成されたニッケル硅化物は多結晶的なものであると思われる。

Schaffer 等[35]は、シリコン（111）及び（100）面上へのニッケルの室温蒸着における透過電子線回折法（TED）による観察において、(1) ニッケル膜の厚さが10～15Åのときは、アモルファス像のみであること；(2) 15～40Åのときにアモルファス及びδ－Ni_2Si像が得られたこと；(3)

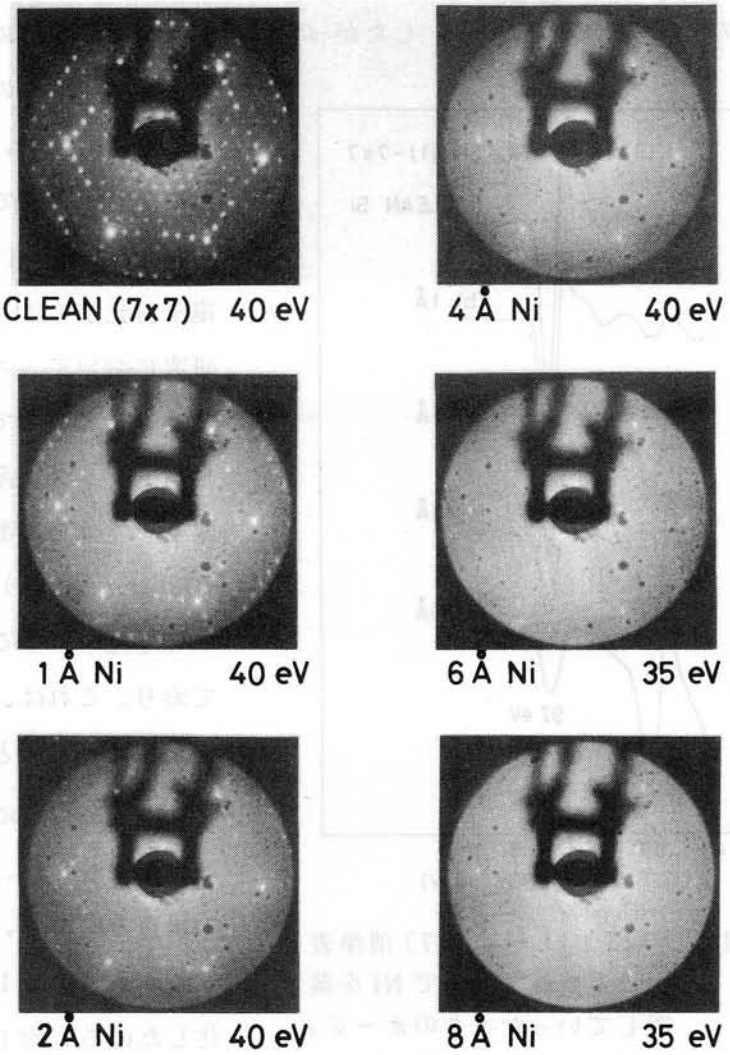


図4.2　Si(111)－(7×7)清浄表面に下地温度室温で
Niを蒸着していったときのLEED像の変化

40～120Åでは、δ－Ni_2Si 像のみであること；を報告している。これは、上記の推論と部分的に一致しているが、本研究においては、表面構造の観察にLEEDを用いているため、ガラス状の混合物が存在するか否かについての言及は不可能である。

4．3 ニッケル（硅化物）薄層—シリコン（111）基板系の熱処理

本節では、シリコン（１１１）基板上に室温でニッケルを蒸着したのち、熱処理を行なったときの結果について述べる。

図4.3は、ニッケルが約２０Å蒸着された試料の熱処理におけるオージェスペクトルの変化を示している。また、このときに観察されたＬＥＥＤ像が

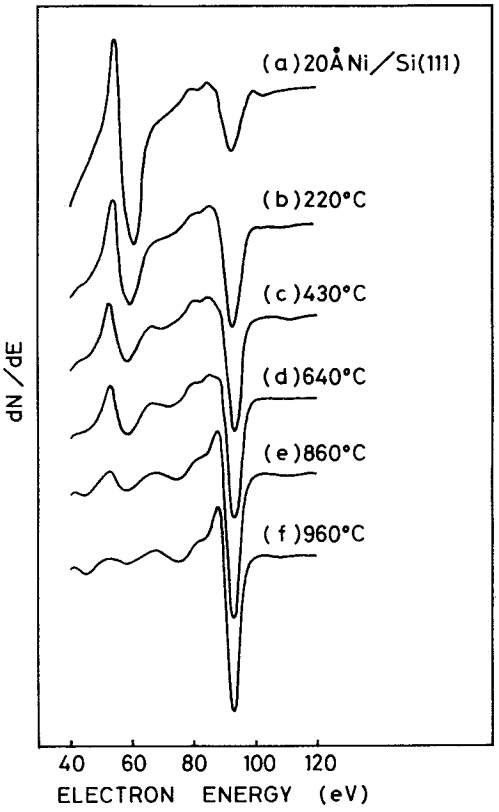


図4.3　20ÅNi／Si（111）系の熱処理におけるオージェスペクトルの変化

図4.4に示されている。

既に前節で述べたように、蒸着終了後の基板表面には薄層のニッケル硅化物が形成されており、ＬＥＥＤ像はバックグラウンドのみである。約100℃で熱処理を行なうと、バックグラウンドの中に弱い（１×１）構造が現れた。このときのオージェスペクトルは、蒸着終了直後のものとほとんど同じであった。次に、約200℃で熱処理を行なうと、ニッケルとシリコンのオージェピーク強度比 $I_{Ni}／I_{Si}$ は、0.8～0.9となった。これは反応がさらに進

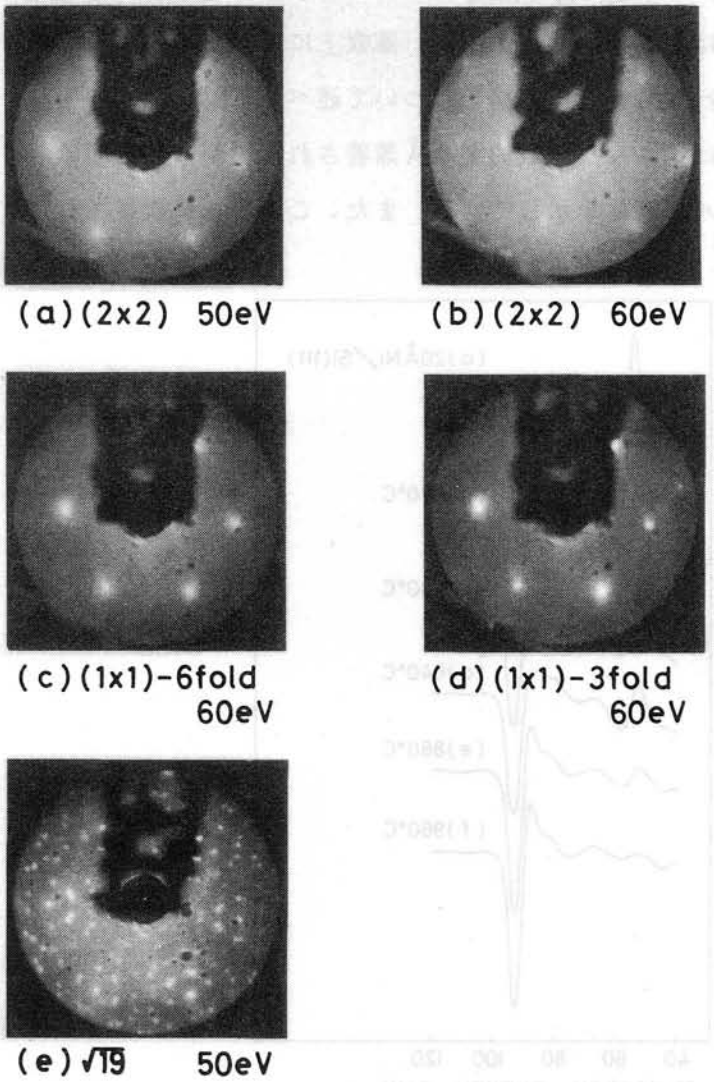


図4.4　20ÅNi／Si（111）系の熱処理において観察されたＬＥＥＤ像。(a) 250 ℃、10分 (b) 250℃、オフセンター (c) 400 ℃、5分 (d) 550℃、5分、(e) 900℃ フラッシュ

行し、表面に形成されたニッケル硅化物がよりシリコンリッチなものになったことを示している。このときのＬＥＥＤ観察において、図4.4 (a)、(b)に示されているような（２×２）構造が得られた。図4.5に示したＲｏｔｈ等[56]の結果を参考にすると、約200℃で形成されたニッケル硅化物は、Ni_2Si

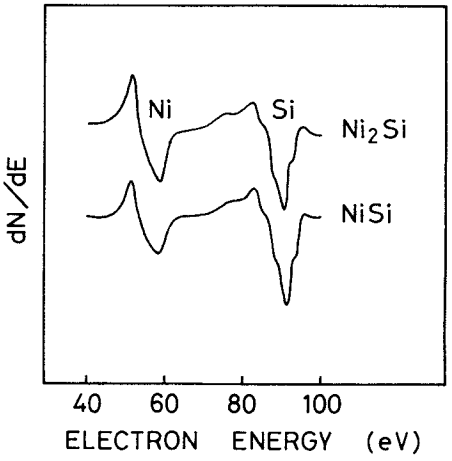


図4.5　Ni硅化物（Ni_2Si，NiSi）のオージェスペクトル[56]

もしくはNi_2SiとNiSiの中間的な組成比を持つニッケル硅化物（Ni_3Si_2）であろうと考えられる。表4.1にニッケル－シリコン系の硅化物の諸特性[14,91]を示した。また、これらのニッケル硅化物の結晶構造から、先に述べた（2×2）構造は、図4.6に示されているようなδ－Ni_2Siもしくはε－Ni_3Si_2のシリ

硅化物相	結晶構造	格子定数〔Å〕			形成温度	融点
		a	b	c	〔℃〕	〔℃〕
Ni_3Si	立方晶 ($AuCu_3$)	3.50	—	—	—	—
Ni_5Si_2	六方晶	7.69	—	9.77	—	—
Ni_2Si	斜方晶 ($PbCl_2$)	5.00	3.73	7.04	200−350	1318
Ni_3Si_2	六方晶	7.64	—	9.59	—	—
NiSi	斜方晶 (MnP)	5.18	3.34	5.62	350−750	992
$NiSi_2$	立方晶 (CaF_2)	5.41	—	—	≧750	993

表4.1　Ni硅化物の諸特性[14,91]

コン（111）基板上へのエピタキシャル成長を想定することにより説明し得る。しかし、この段階でのニッケル硅化物が何れであるかについては、今

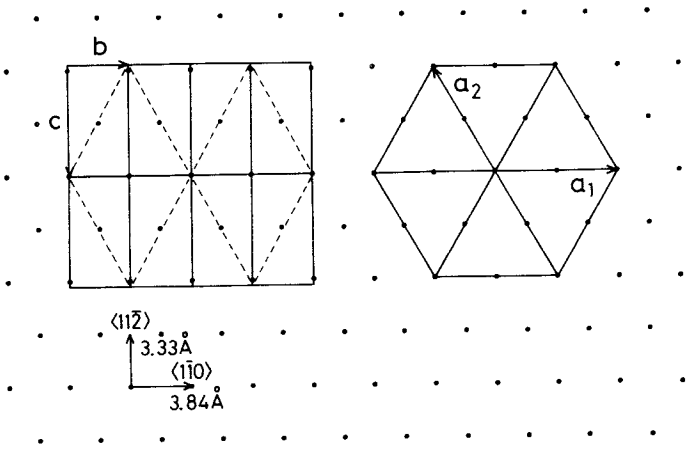


図4.6　（2×2）LEED 像から考えられるNi硅化物（Ni_2Si（左）、Ni_3Si_2(右))のSi（111）面上でのエピタキシャル成長。黒点は、基板表面のSi 原子の位置を表わしている。

のところ断定的な証拠はない。Cheung等[62]は、ニッケル－シリコン（111）系の超高真空中でのラザフォード後方散乱法（RBS）、AES及びLEED観察において、約300℃でニッケルとシリコンの組成比が約1.5のニッケル硅化物（$Ni_{\sim 1.5}Si$）のエピタキシャル成長が観察されたことを報告している。しかしながら、従来のニッケル薄膜－シリコン基板系の研究においては、$\varepsilon-Ni_3Si_2$ の形成が全く報告されていないことから、（2×2）構造は、むしろ $\delta-Ni_2Si$ のエピタキシャル成長によるものと解釈するのが妥当であろう。

350～450℃で熱処理を行なうと、図4.4(c)に示されているような6回対称性の（1×1）構造が出現した。一方、シリコン $L_{2,3}VV$ スペクトルはより硅化物的なものとなり、I_{Ni}/I_{Si} は約0.5となった。図4.5及び後で述べる$NiSi_2$に対する結果から、6回対称性の（1×1）構造はNi_2Siと$NiSi_2$の中間相であるNiSi の形成に関連したものと推察される。次に、

約５５０℃で熱処理を行なうと、３回対称性の（１×１）構造が現れた。図4.7に、高エネルギー側で得られた３回対称性（１×１）ＬＥＥＤ像を、６

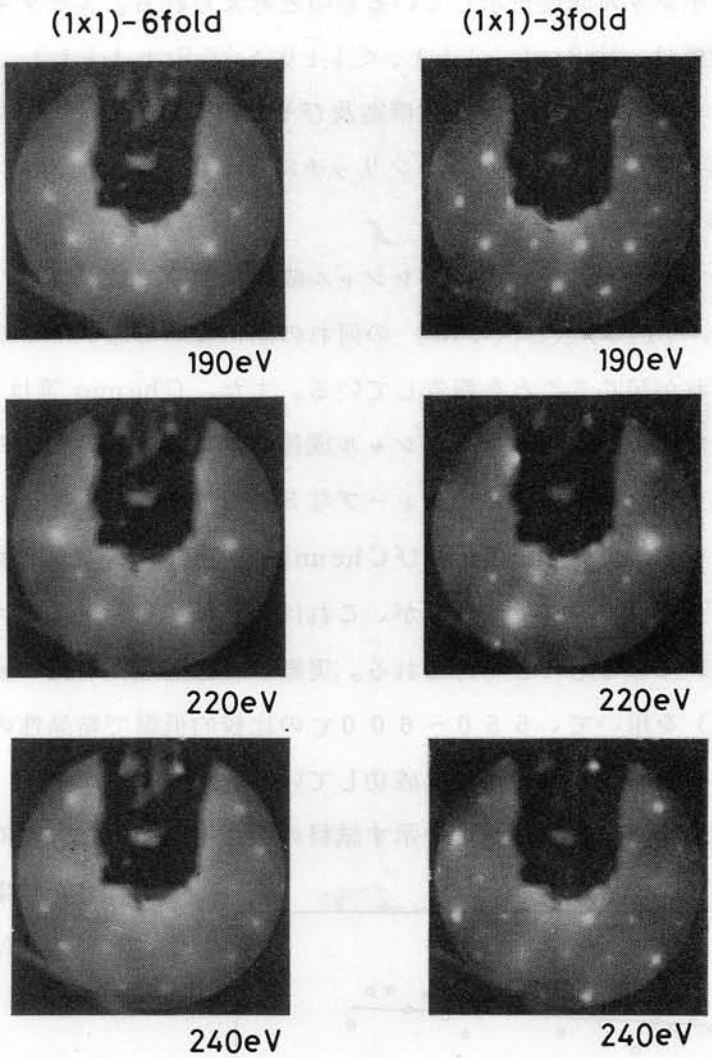


図4.7 20ÅNi／Si（111）系の熱処理において観察された２種の（1×1）ＬＥＥＤ像

回対称性のものと比較して示した。ここでのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは先のものとほとんど変りなく、I_{Ni}/I_{Si}のみがやや減少して0.4となった。以上の結果は、先のRoth等の報告とよりシリコンリッチなニッケル硅化物（$NiSi_2$）の組成及び結晶構造を考慮すると容易に説明することができる。即ち、この段階で得られたI_{Ni}/I_{Si}は、Roth等のそれを基準とすると、大ざっぱには$NiSi_2$の組成比から期待されるものに近い。また、３回対称性

の（１×１）構造は、$NiSi_2$（１１１）面の原子配列から予想されるものに一致している。したがって、上で述べた結果は、シリコン（１１１）面上での$NiSi_2$のエピタキシャル成長を示しているものと考えられる。エピタキシャル成長の方位関係は、$NiSi_2$（１１１）、$\langle 1\bar{1}0\rangle$//Si（１１１）、$\langle 1\bar{1}0\rangle$である。３回対称性（１×１）構造及びそれに対応したオージェスペクトルは、後者が高温側でややシリコンリッチになる点を除いて、約750℃まで安定であった。

シリコン基板上での$NiSi_2$のエピタキシャル成長については、既にTu等[27]が（111）、（110）及び（100）の何れの面においても、７５０℃以上の熱処理でそれが起こることを報告している。また、Cheung等は、約８００℃の熱処理で$NiSi_2$のエピタキシャル成長が見られ、そのときのＬＥＥＤ像がバックグラウンドの少ないシャープな３回対称性の（１×１）構造であったことを報告している。Tu及びCheung等の結果は、熱処理温度の点で本研究の場合と幾分異なっているが、これは実験に用いた試料のニッケル膜の厚さの違いによるものと考えられる。実際、Bean等[92]は、分子流蒸着法（ＭＢＥ）を用いて、５５０～６００℃の比較的低温で結晶性の良好な$NiSi_2$エピタキシャル膜の形成に成功している。

次に、３回対称性の（１×１）構造を示す試料の深さ方向の組成分布について調べた結果を示す。図4.8は、

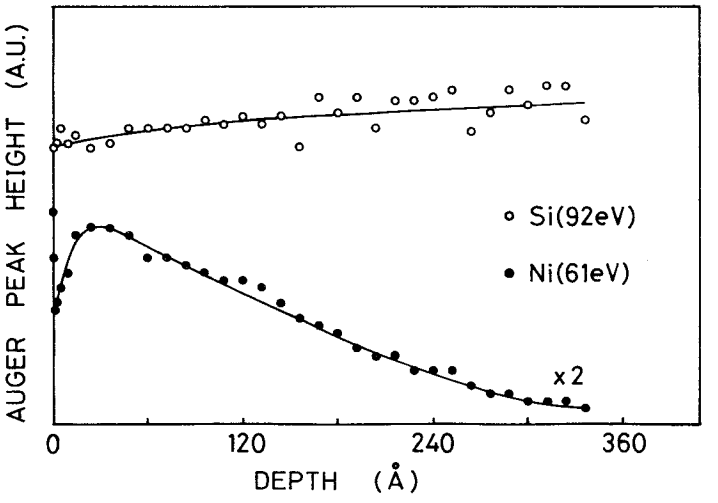


図4.8　３回対称性（１×１）ＬＥＥＤ像を与える試料表面のスパッタプロファイル

3回対称性（1×1）表面のスパッタプロファイルである。この結果は、表面と試料内部に同程度のニッケル濃度の領域が存在すること、表面から数原子層程度の深さ（3～5Å）の所にニッケル濃度の低い領域が存在することを示している。オージェ電子分光におけるサンプリング深さ及びスパッタリングに伴う2次的効果を考慮すると、このスパッタプロファイルにおけるニッケルオージェピークの強度変化は、より階段状に近いものと思われる。即ち、ニッケル濃度の低い領域は、実際には、ほとんど純粋なシリコンから成る領域であると考えられる。3回対称性（1×1）表面におけるこのような深さ方向の構造は、石原等[33]が報告した $NiSi_2$ 表面の結晶構造の乱れに関係しているのかも知れない。また、このことは、LEED像のスポットがやや散漫であることにも関連があるものと思われる。

900℃以上で熱処理を行なうと、ニッケルのオージェピーク強度は著しく減少し、シリコン $L_{2,3}VV$ スペクトルは清浄表面のそれと同様のものとなった。一方、LEED観察では、ニッケルの吸着構造として良く知られている（$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$）R23.4°構造（以下、$\sqrt{19}$構造と略す）が得られた。しかしながら、$\sqrt{19}$ 構造の出現条件には微妙なものがあり、この温度領域で（1×1）構造が観察されることも多い。この（1×1）構造は、ストリークやバックグランドの濃淡から、周期性が完全でない$\sqrt{19}$ 構造に相当したものと考えられる。$\sqrt{19}$構造におけるニッケルの被覆率は、オージェ測定の結果から、0.1原子層程度（以下）と見積られた。

4.4 ニッケル－シリコン（111）系における（7×7）構造

本節では、600～800℃の熱処理（予備的熱処理）で形成された3回対称性（1×1）構造を再び550～580℃で10～30分程度熱処理したときに観察された（7×7）構造について述べる。

図4.9は、予備的熱処理の温度を変化させたときのオージェスペクトルと（7×7）LEED像の変化の様子を示している。この結果から、(1)（7×7）構造は、ニッケルとシリコンのオージェピーク強度比 I_{Ni}/I_{Si} が1/5

程度以下で形成される；(2) I_{Ni} ／ I_{Si} の値が小さい程、良好な（7×7）構造が得られる；ことがわかった。

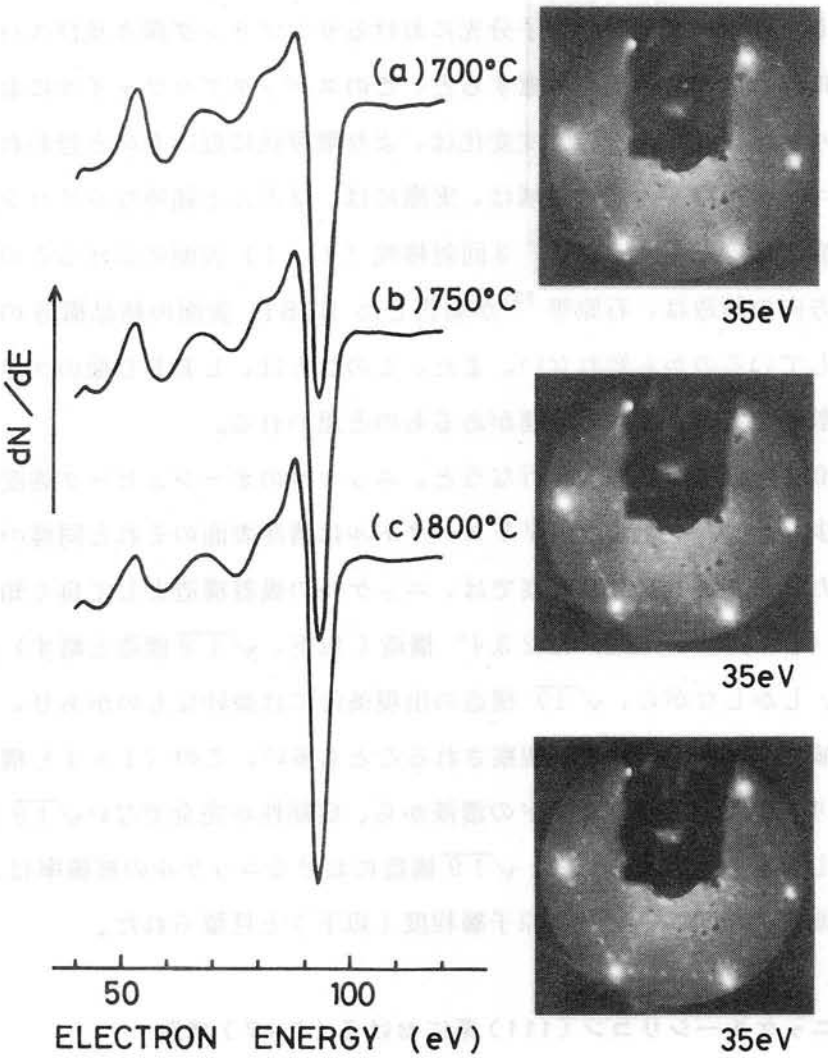


図4.9　（7×7）ＬＥＥＤ像の良さと表面のNi濃度の関係

次に、（7×7）構造がどのような要因で形成されるかを調べるために、この構造を示す試料の深さ方向の組成分布を調べた。図4.10は、このときの結果を示している。この結果から明らかなように、（7×7）表面のスパッタプロファイルは、3回対称性（1×1）表面のそれと本質的には同じで

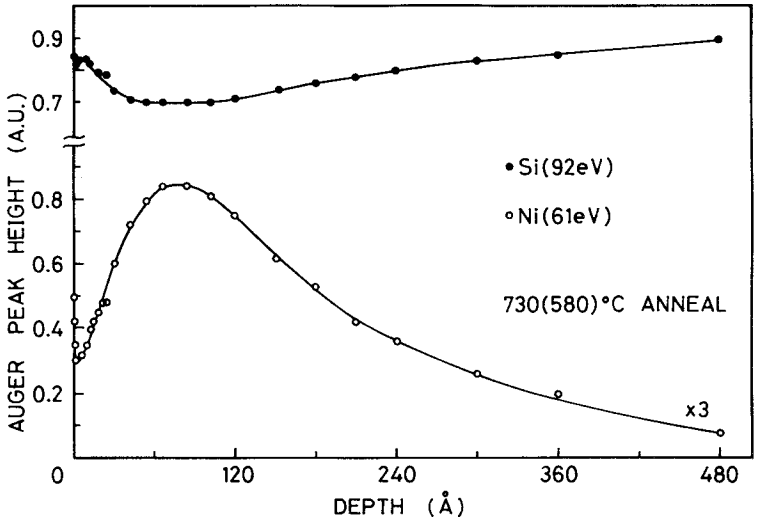


図4.10　Ni付き（7×7）表面のスパッタプロファイル

ある。したがって、ここで観察された（7×7）構造は、前節で述べたシリコン領域の再配列からもたらされたものと考えられる。また、（7×7）構造の出現に際して、I_{Ni}/I_{Si} の値に閾値が存在し、I_{Ni}/I_{Si} の値の減少と結晶性の良さに相関が見られるのは、表面の単原子層程度の$NiSi_2$層の島状化或は分解がその出現に関係しているためと想像される。実際、観察された（7×7）LEED像は、シリコン（111）清浄表面からのものと比較すると、全体的にスポット強度が弱く、大きさの効果（size effect）のあることが認められる。

$\sqrt{19}$ 構造と（7×7）構造の間に、熱処理のみにより構造の相互変換が生じることは良く知られている。この現象は、SchlierとFarnsworth[93]によって最初に発見された。その後、この構造の相互変換は、LEED，AESを用いて、BommelとMeyer[94]，Talor[95]及びCharigとSkinner[96]によって確められた。図4.11は、本研究において、$\sqrt{19}$ と（7×7）構造の間の構造相互変換を調べたときの結果を示している。$\sqrt{19}$ 構造を示している試料を550～600℃で10～30分程度熱処理すると、

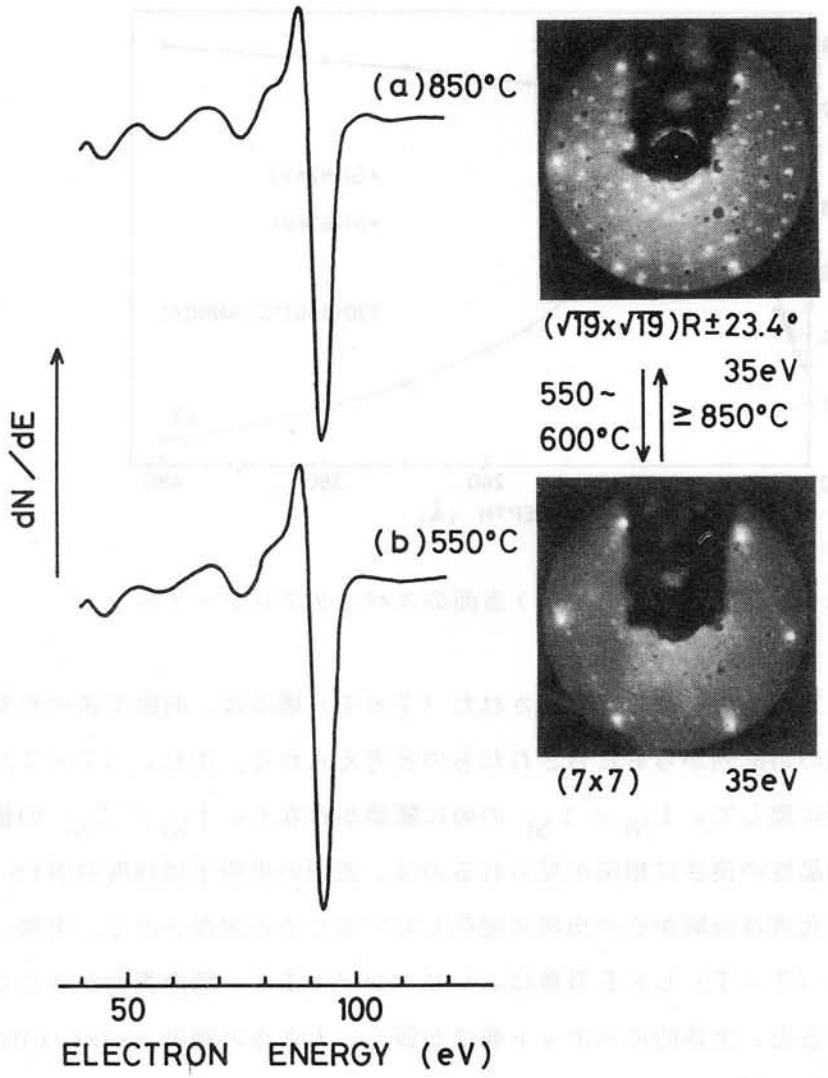


図4.11　（7×7）構造と$\sqrt{19}$構造の間の構造的相互変換

（7×7）構造が出現した。それに伴ってオージェスペクトルは、図4.11(a)から(b)のように変化した。即ち、$\sqrt{19}$構造に対するオージェスペクトルにおいては、ややシフトしたエネルギー位置にニッケルのピークを認めることが出来るが、（7×7）構造のそれにおいては、ニッケルのピークを認めることができない。（7×7）構造に対するオージェスペクトルの56～58eVの位置にあるピークは、2重のバルクプラズモン損失を受けた$L_{2,3}VV$

ピーク[95]であり、これはシリコン本来のものである。したがって、このときの（７×７）構造は、ニッケルの存在しない表面からのものである。

先に示した（７×７）構造は、以上に述べてきたように、ニッケル－シリコン（１１１）系において従来から知られている$\sqrt{19}$構造の熱処理から得られる（７×７）構造とは異なった表面からのものである。しかし、何れの表面からのものについても、（７×７）構造は純粋なシリコン領域を反映したものであり、本質的には同じものであると考えられる。

4.5 $NiSi_2$（１１１）表面における$\sqrt{3}$構造

本節では、$NiSi_2$（１１１）－（１×１）表面にニッケルを室温で蒸着していったときに観察された$\sqrt{3}$構造について述べる。

図4.12は、そのときの結果を示している。$\sqrt{3}$構造が出現したときのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは、ニッケル硅化物のそれと良く似た形状を示

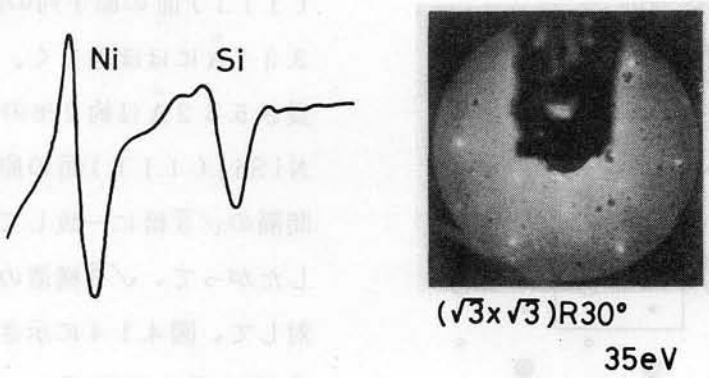


図4.12　$NiSi_2$（１１１）－（１×１）表面へのＮｉの室温蒸着において観察された$\sqrt{3}$ＬＥＥＤ像とそのときのオージェスペクトル

しており、この$\sqrt{3}$構造を単に$NiSi_2$（１１１）面におけるニッケル原子の吸着構造と考えることはかなり無理がある。また、通常$\sqrt{3}$構造が観察されるときのニッケルとシリコンのオージェピーク強度比I_{Ni}/I_{Si}は約1.7であり、この値から見積られる表面でのニッケルとシリコンの組成比は２～

3程度である。この組成比から考えられるニッケル硅化物としてはNi_3Si Ni_5Si_2或はNi_2Si があるが、これらの硅化物の結晶構造からＬＥＥＤ観察の結果を説明することは困難である。次に考慮すべきニッケル硅化物としては、Ni_3Si_2と$NiSi$ がある。しかし、Ni_3Si_2は、先のニッケル硅化物と同様、$\sqrt{3}$構造の説明に対して都合の良い結晶構造を持っていない。これに対して$NiSi$ は、表4.1に示されているように、$NiSi_2$（１１１）表面でのエピタキシャル成長に際して、比較的都合の良い結晶構造と格子定数を持っている。

η－NiSiの結晶構造はMnP型[97]の斜方晶であり、これは六方晶のNiAs型[98]がやや変形した構造である。そのため、NiSi（１００）面の原子配列は、図4.13 に示されているように、六方晶の底面の原子配列に類似したものとなっている。また、NiSiのｂ軸の長さ3.34 ÅはNiSi$_2$（１１１）面の原子列の間隔3.31 Åにほぼ等しく、ｃ軸の長さ5.62 Åは約２％の誤差でNiSi$_2$（１１１）面の原子列の間隔の$\sqrt{3}$倍に一致している。したがって、$\sqrt{3}$構造の説明に対して、図4.14に示されるようなNiSiのNiSi$_2$（111）面上でのエピタキシャル成長が考えられる。即ち、$\sqrt{3}$ＬＥＥＤ像は、図4.14 の破線で示されるような適応のある格子（coincidence lattice）から生じたものと解釈できる。エピタキシャル成長の方位関係は、

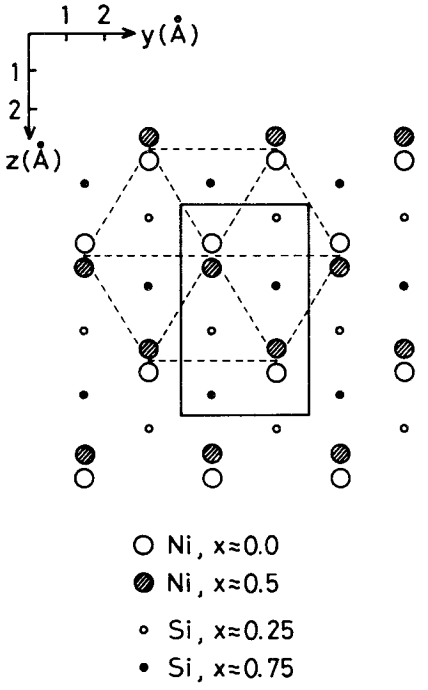


図4.13　η－NiSi（100）面の原子配列。ｘは各原子のａ軸に対する分数座標を示している。

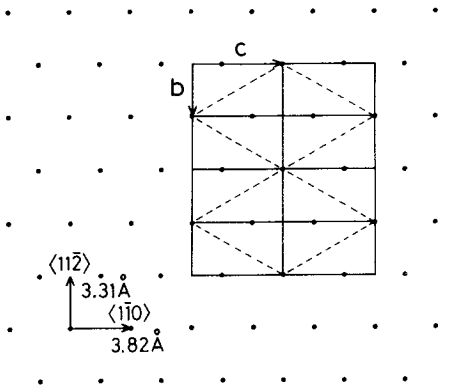


図4.14　$\sqrt{3}$ＬＥＥＤ像から考えられるＮｉＳｉのＮｉSi_2（１１１）面上でのエピタキシャル成長、黒点は、基板表面のＳｉ（又はＮｉ）原子の位置を示している。破線は、$\sqrt{3}$構造の単位格子を表わしている。

ＮｉＳｉ（１００）、<０１０>//$NiSi_2$（１１１）、<１１$\bar{2}$> である。

$\sqrt{3}$構造の形成に際して、ＮｉＳｉの組成から予想される以上にニッケルの蒸着量を要するのは、室温での固相反応が、余剰のニッケルが存在することで初めて、引き起こされるためと考えられる。このような現象は、Ｂｅｎｅ′等[99]が指摘しているような電子的不安定性を引き金として、硅化物（ＮｉＳｉ）の核形成が始まることを示唆しているのかも知れない。Ｇｒｕｎｔｈａｎｅｒ　等[100]は、超高真空中（５×10^{-9} Ｔｏｒｒ以下）でのＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）による実験において、シリコン（１００）基板上に室温でニッケルを蒸着していった際にNi_2Siよりややシリコンリッチなニッケル硅化物（$Ni_{x<2}Si$）が形成されること、純粋なニッケル $2p_{3/2}$（８５２.５ｅＶ）信号が検出されるまでに５～１０原子層（４～９Å）の蒸着量を要したことを報告している。また、小林等[101]は、ニッケル－シリコン（１１１）系のＵＰＳ及びＡＥＳの研究において、シリコン清浄面へのニッケルの室温蒸着で形成されたニッケル硅化物の組成がNi_3Si_2に近いものであることを指摘している。これらの報告からも、下地の相違はあるが、上述の$\sqrt{3}$構造に対する推論はかなり正当性のあるものと思われる。　$NiSi_2$（１１１）面へのニッケルの（室温）蒸着においてのみ$\sqrt{3}$構造が出現するのは、ＮｉＳｉの生成熱（－１０.２ kcal／g－atom）が$NiSi_2$のそれ（－６.９ kcal／g－atom）に比べ

て大きく、[102] より安定であるためと考えられる。即ち、もしニッケルの供結が為されるならば、化学反応 $NiSi_2 + Ni = 2\,NiSi$ は、熱力学的に可能である。また、化学式についての金属原子数当りの生成熱は、NiSi及び$NiSi_2$のそれぞれについて、0.885eV及び0.898eVであり、その差は極めて小さい。この量は、Andrews とPhillips[69] によって導入されたもので、金属－シリコン間の結合が金属的であるか或は共有的であるかを相対的に示している。このことから、NiSiと$NiSi_2$ の化学結合状態の間にはほとんど差がないと考えられる。したがって、ニッケルの供給が為されるならば、$NiSi_2$から NiSi への相変化は、例えそれが室温においてでさえ、比較的容易であろうと想像される。何れにしても、ここで述べた実験事実は、室温におけるニッケル硅化物の形成を強く示唆するものである。

4.6 ニッケル膜が極く薄い場合に対する結果

図4.15は、シリコン（111）面上にニッケルを約10Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトルの変化を示している。蒸着終了後のLEED観察は、強いバックグラウンドの中かろうじて確認できる程度の（1×1）構造を示した。300℃以下の熱処理では、LEED像にほとんど変化はなく、バックグラウンドの強い（1×1）構造が現れた。この段階でニッケルとシリコンのオージェピーク強度比I_{Ni}/I_{Si}は約0.4となり、シリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは硅化物的なものとなった。約500℃で6回対称性（1×1）構造は3回対称性のものに変化し、オージェスペクトルはややシリコンリッチなものとなった。この結果から、このときの表面には、$NiSi_2$層が形成されていると考えられる。次に、約600℃で熱処理を行なうと、（7×7）構造が現れた。このときのI_{Ni}/I_{Si}は1／9である。ここで（7×7）構造が出現したのは、600℃の熱処理1回で4.4節で述べた形成条件が達成されたためと考えられる。（7×7）構造は、約800℃で（1×1）構造に変化した。この（1×1）構造は、約900℃

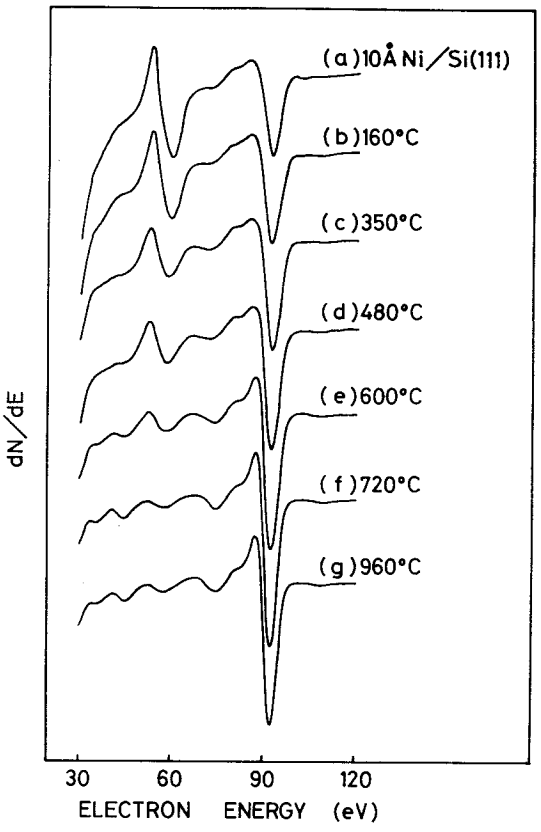


図4.15　Si（111）基板上に下地温度室温でNiを約10Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトルの変化

で$\sqrt{19}$構造に変化し、その後、1200℃程度まで熱処理を行なったが、LEED像に変化は見られなかった。

ニッケルの蒸着量が5Å程度のときは、図4.16に示されているように、400～600℃の熱処理においても硅化物的なシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは出現しない。このときのLEED像は、3回対称性の（1×1）構造であったが、蒸着終了後においてもかなり明瞭な（1×1）構造が観察されていたことから、これはシリコン基板からのものが主であると考えられる。したがって、ニッケルの蒸着量が5Å程度以下では、均一な$NiSi_2$層のエピタキシャル成長は起こらず、表面には島状の$NiSi_2$層が分布していると考えられる。約600℃で熱処理を行なうと、（7×7）構造が出現した。また、800℃以上では$\sqrt{19}$或は（1×1）構造が観察された。

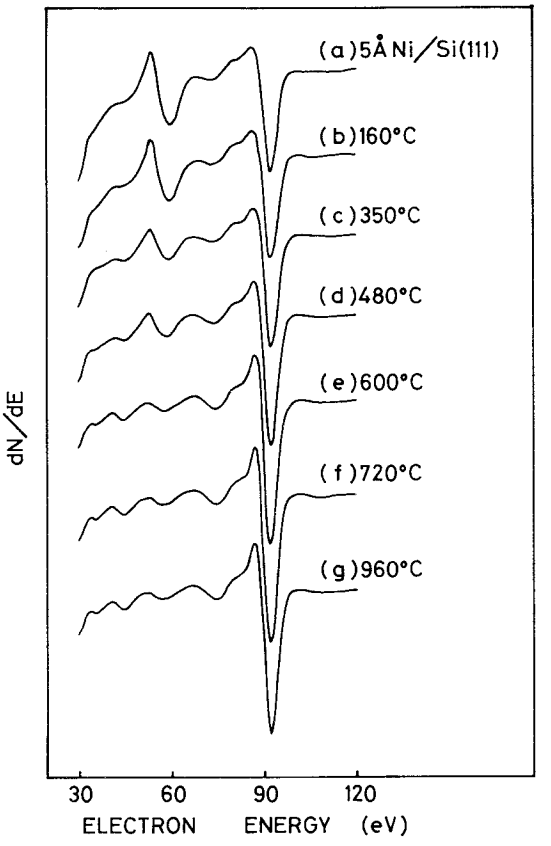


図4.16　Si（111）基板上に下地温度室温でNiを約5Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトルの変化

4.7 まとめ

この章では、シリコン（111）清浄表面におけるニッケル硅化物薄層の初期形成過程に関する結果について示した。

ここでの主な結果は、次の通りである。

(1)室温でのニッケルの蒸着量が10Å以上であるときには、550～750℃の熱処理によりシリコン基板上にニッケル硅化物がエピタキシャル成長する。このエピタキシャル層は、特有のLEED像$NiSi_2$（111）−（1×1）を与える。エピタキシャル成長の方位関係は、$NiSi_2$（111）、$\langle 1\bar{1}0\rangle$ // Si（111）、$\langle 1\bar{1}0\rangle$である。

(2)ニッケルの蒸着量が5Å以下のときは、熱処理後においても$NiSi_2$の明

確なエピタキシャル成長は認められない。

(3)ニッケル－シリコン（１１１）系では、熱処理後においてもＮｉＳｉ$_2$上へのシリコン層の析出は認められず、逆にニッケル析出が観察された。

(4)ＮｉＳｉ$_2$（１１１）面上へのニッケルの室温蒸着において、よりニッケルリッチな硅化物（ＮｉＳｉ）の形成に対応していると考えられるＬＥＥＤ像（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）Ｒ３０°が観察された。

項目(2)、(3)及び(4)は、本研究で得られた新たな知見である。以上に述べた結果を模式的にまとめて図4.17に示した。

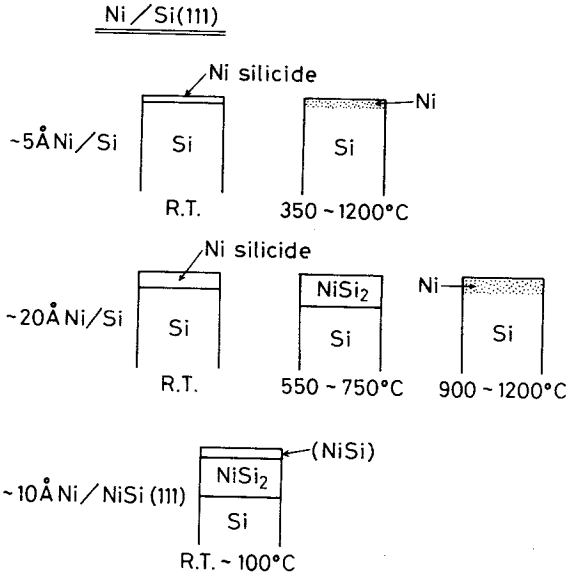


図4.17　Ｎｉ／Ｓｉ（１１１）系の表面構造の変化の様子を模式的に示した図

第5章　シリコン清浄表面における白金硅化物薄層の形成過程に関する研究

5．1 緒　　言

本章では、シリコン清浄表面における白金硅化物薄層の初期形成過程に関する基礎的な結果について述べる。白金硅化物に注目した理由は、この硅化物が、n 型シリコンに対して非常に高い障壁を形成しショットキー素子用電極として極めて重要であること、また、p 型シリコンに対しては障壁がかなり低く、オーミック接触用電極としても有用であるなど実用的価値が非常に高い[1,13]ためである。また、白金硅化物が、前出のパラジウムやニッケル硅化物と同様、Ⅷ族遷移金属の硅化物であることもその一因である。

以下の節では、実験結果及びその検討について述べる。5.2 節では、シリコン（111）−（7×7）清浄表面への白金の蒸着過程について示し、5.3 節では熱処理における結果について述べる。また、5.4 節では、熱処理における白金硅化物表面へのシリコン薄層の析出現象について示す。最後に、5.5 節では、シリコン（100）面における結果について簡単に述べる。

5．2 シリコン（111）−（7×7）清浄表面への白金の蒸着

図 5.1 は、シリコン（111）−（7×7）清浄表面に白金を下地温度室温で蒸着していったときのオージェスペクトルの変化を示している。白金の蒸着量が増加するにしたがって、64eV の白金の $N_{6,7}VV$ 遷移によるピークは、次第にその強度を増していくが、先に述べたパラジウムやニッケルの場合と同様、形状の変化は見られない。一方、シリコン $L_{2,3}VV$ スペクトルは、約 5 Å で硅化物特有の微細構造を呈し始め、約 10 Å で Pd_2Si と同様のスペクトルが完成する。このシリコン $L_{2,3}VV$ スペクトルは、Pt_2Si 又は PtSi のそれ[56]にほぼ一致している。この結果から、白金は室温においても既にシリコン基板と反応を起こし、白金硅化物（Pt_2Si 或は PtSi）を形成していると考えられる。

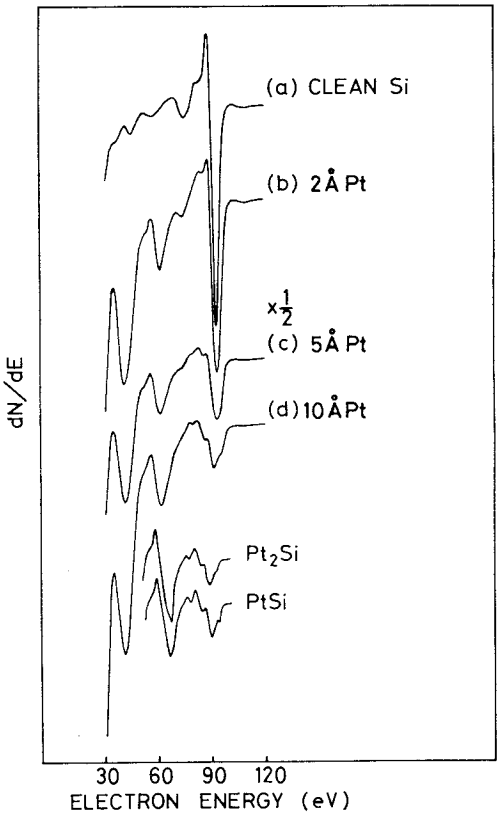


図 5. 1

Si(111)−(7×7)清浄表面に下地温度室温でPtを蒸着していったときのオージェスペクトル(Pt(64eV), Si(91−92eV))の変化、Pt_2Si及びPtSiのスペクトルはRoth等[56]の文献から引用した。

Abatti等[63]は、光電子分光法(UPS)を用いた研究において、室温はおろか、液体窒素温度(77K) おいても白金—シリコンの混合状態(intermixing)が認められることを報告しており、本研究の結果は、これに対応するものと解釈される。しかしながら、Goldstein等[103]は、この系についてのLEED−AESの研究において、室温での白金硅化物の形成が見られないことを報告している。彼等が、なぜ、このような全く対立する結果を得たのかについては不明である。白金の蒸着時におけるLEED像の変化の様子は、先に述べたパラジウムやニッケルの場合と同様であり、約10Åでは、バックグラウンドのみである。

5．3 白金硅化物薄層ーシリコン（111）基板系の熱処理

図5.2は、シリコン（111）面上に白金を室温で約5Å蒸着したのち熱処理を行なったときの、白金及びシリコンのオージェピーク強度の変化とそのときに観察されたLEED像の出現温度領域を示している。また、図5.3にLEED像を示した。

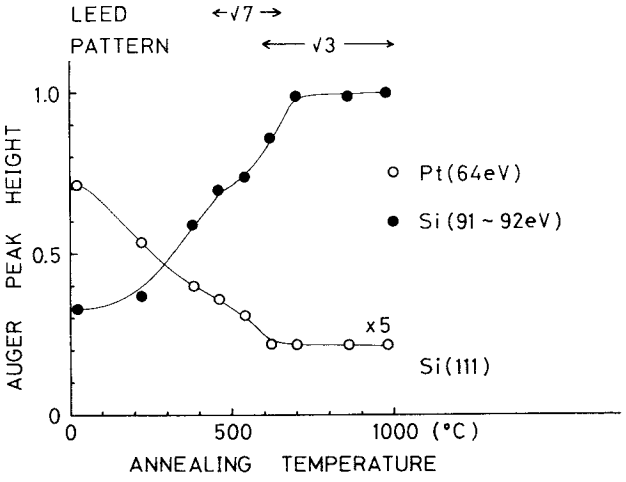


図5.2　Pt／Si（111）系の熱処理におけるPt及びSiのオージェピーク強度の変化の様子とそのときに観察されたLEED像の出現温度領域。オージェピーク強度は、それぞれの清浄状態を規準として表わされている。

約450℃で、（$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$）R±19.1°構造[104]（以下では、$\sqrt{7}$構造と略して記す）が観察された。このときのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは清浄シリコンに近いスペクトルを示し、白金のオージェピーク強度は蒸着後の値の約1／2であった。ここで、白金硅化物の存在を確かめるために、イオンスパッタにより表面を2Å程度除去した。すると、白金のオージェピーク強度は、イオンスパッタリングを行なう前の約1／3に減少した。次に、約450℃で再び熱処理を行なうと、白金のオージェピーク強度はイオンスパッタリング後の値の約2倍となり、再び$\sqrt{7}$構造が出現した。この結果は、先に述

べたパラジウム硅化物の場合と全く反対であり、また、次節で示す白金硅化物についての結果とも矛盾している。したがって、白金の初期蒸着量が少ない場合（～5Å以下）には、室温で形成された白金硅化物は熱処理において容易に分解して、白金の一部はシリコンの表面に吸着して$\sqrt{7}$構造を形成し、残りの白金はシリコン基板中に拡散しているものと考えられる。

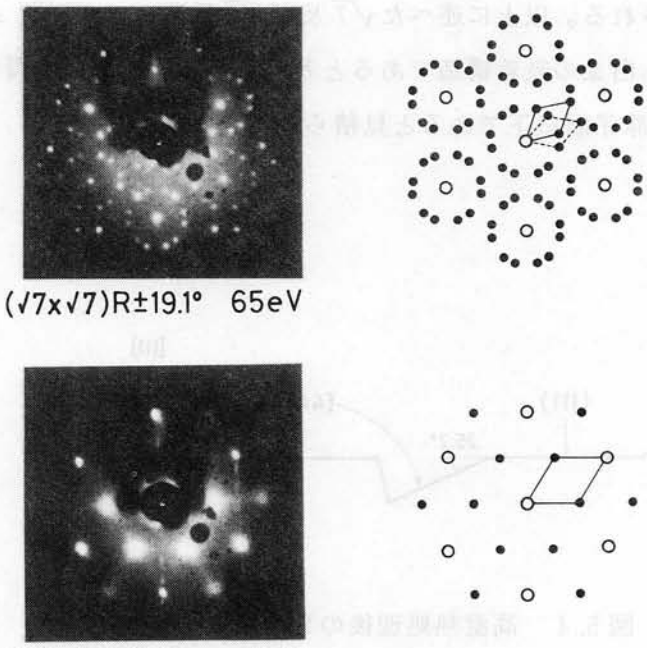


図5.3　Pt／Si（111）系の熱処理において観察されたLEED像。図の右側にそれぞれのLEED像のスケッチを示した。実線及び破線で示された領域は、それぞれのLEED像における単位格子を示している。

650℃以上では、白金のオージェピーク強度はさらに減少し、シリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは清浄表面のそれと同程度にまで回復した。このときLEEDでは、ファセット（facet）を伴った（$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$）R30°構造（以下では、$\sqrt{3}$

構造と略して記す）が得られた。ファセットは、解析の結果、シリコン（441）面であると結論された。この$\sqrt{3}$構造は、白金－シリコン（111）系に特有のもので、常に分数次スポットが肥大化している。分数次スポットの肥大化の要因としては、反位相領域[105]（antiphase domain）の形成或は、大きさの効果（size effect）等が考えられるが、ここでは、図5.4に示されているような形でファセットが存在するために、両者が効果的に誘起されたためと推測される。以上に述べた$\sqrt{7}$及び$\sqrt{3}$構造は、オージェ測定の結果から、何れも白金の吸着構造であると考えられる。白金の被覆率は、何れについても0.5原子層以下であると見積られた。

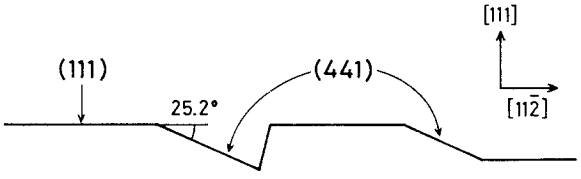


図5.4　高温熱処理後のSi（111）基板の表面

石原等[36]は、400～750℃の熱処理で、PtSiがシリコン（111）面上にエピタキシャル成長することを報告している。しかしながら本研究においては、超高真空中で白金を多量に蒸着することが困難であったため、白金硅化物の表面構造についてはほとんど何の知見も得られていない。このことは、LEED－AESによりPtSiのエピタキシャル成長を調べることも含めて、今後の課題の一つとしたい。

5．4　熱処理における白金硅化物表面へのシリコン薄層の析出

ここでは、熱処理における白金硅化物表面へのシリコン層の析出現象につ

いて述べる。

図5.5は、シリコン(111)面上に白金を約350Å蒸着したのち、熱処理及びイオンスパッタリングを行なったときのオージェ測定の結果を示している。熱処理後の試料からのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルはややシリコン的なスペクトルを示しているが、その表面をイオンスパッタリングにより数Å程度除去すると、$L_{2,3}VV$スペクトルは硅化物なものに変化した。再びこの過程を繰り返しても、同様の結果が得られた。

以上の結果は、パラジウム硅化物の熱処理及びイオンスパッタリングにおいて得られた結果と、本質的に同じである。したがって、熱処理後の白金硅化物表面は薄層のシリコンで覆われており、その厚さは、オージェ測定の結果から3～5Å程度であると見積られる。ここで用いた試料は10^{-6}Torr台の低真空中で作成されたものであるが、既に3.3節で述べたように、得られた結果は超高真空中で作成した試料を用いた場合のものと、本質的には同じであると考えられる。

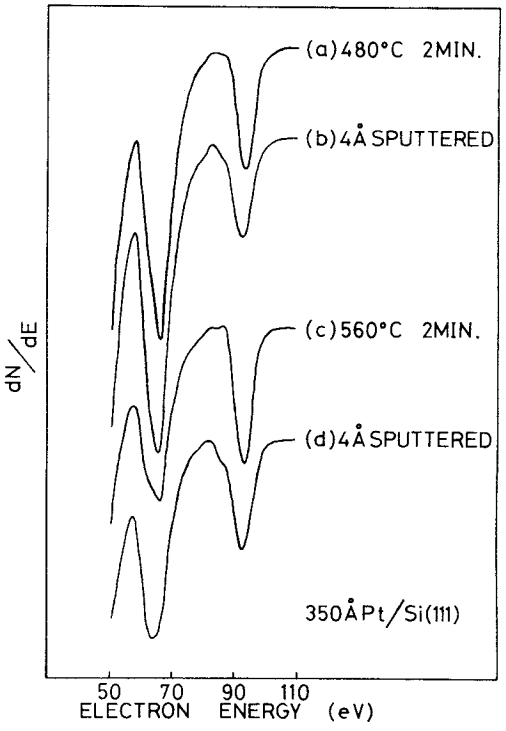


図5.5　350Å Pt/Si(111)系の熱処理及びイオンスパッタリングにおけるオージェスペクトル(Pt(64eV), Si(91−92eV))の変化

5．5 シリコン（100）面における結果

ここでは、下地シリコンが（100）面の場合の結果を簡単に示す。

下地温度室温での白金の蒸着時及び熱処理におけるオージェ測定の結果は、（111）面の場合と同様であった。図5.6は、シリコン（100）−（2×1）清浄面

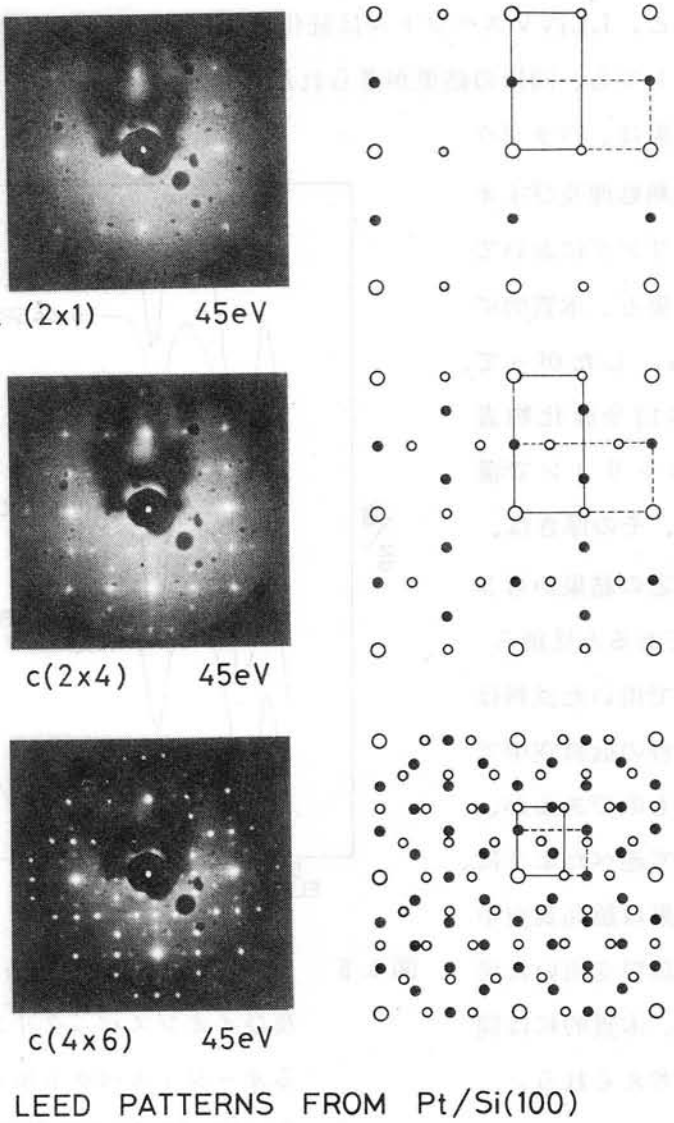


図5.6　Pt/Si（100）系の熱処理において観察されたLEED像。図の右側にそれぞれのLEED像のスケッチを示した。実線及び破線で示された領域は、LEED像（2ドメイン）の単位格子を示している。

に白金を室温で約20Å蒸着したのち、熱処理を行なったときに観察されたLEED像を示している。500℃以下の熱処理では、LEED像はバックグラウンドのみであった。約600℃で、(2×1)構造が出現した。次に、700℃で熱処理を行なうと、(2×1)構造はc(2×4)構造に変化した。さらに、800℃以上では、鮮明なc(4×6)構造が観察された。これらの超格子構造は、オージェ測定の結果から、何れも白金の吸着構造であると考えられる。

上述の超格子構造の中で、(2×1)及びc(4×6)構造は、既に3.7節で述べたように、パラジウム－シリコン(100)系においても観察されている。さらに、c(4×6)構造は、パラジウム－シリコン(100)系のそれと同様に熱的に安定で、1000℃以上の熱処理後においても鮮明であった。これらのことは、吸着種である白金及びパラジウムの化学的な性質の類似性に関連していると推察される。また、観察されたLEED像の比較から、低温側の(2×1)及びc(2×4)構造は、c(4×6)構造の長距離での周期性が不完全な状態に対応しているものと考えられる。

5.6 まとめ

この章では、シリコン清浄表面における白金硅化物薄層の初期形成過程及び熱処理における白金硅化物表面へのシリコン層の析出について述べた。

ここで得られた新たな知見は、次の通りである。

(1)シリコン清浄表面に蒸着された白金は、パラジウムの場合と同様、室温においてもシリコン基板と反応を起こし、白金硅化物(Pt_2Si 或は $PtSi$)を形成する。

(2)室温で形成された白金硅化物層の厚さが極く薄い場合(10Å以下)には、熱処理において白金硅化物は簡単に分解し、単にシリコン基板表面に白金の吸着構造を残すのみである。

(3)白金硅化物の場合においても、熱処理による硅化物表面へのシリコン薄層(～5Å以下)の析出現象が見られる。

第6章　シリコン清浄表面におけるクロム硅化物薄層の形成過程に関する研究

6.1 緒　言

本章では、シリコン清浄表面におけるクロム硅化物薄層の形成過程に関する結果について述べる。ここで、クロム硅化物を選んだ理由は、この硅化物が熱的な安定性の高い耐熱金属硅化物であり、パワーデバイスの電極材料として有用であると考えられるためである。

以下の節では、実験結果及びその検討について述べる。6.2節では、シリコン(111)基板上のクロム膜が厚い場合の結果について示す。6.3節では、クロム膜が極く薄い場合の結果について述べる。また、6.4節では、熱処理においてクロム硅化物表面に析出するシリコン薄層の成長過程について言及する。最後に、6.5節では、シリコン(100)面における結果を簡単に示す。

6.2 シリコン(111)—(7×7)清浄表面へのクロムの蒸着と熱処理

シリコン(111)-7×7清浄表面に下地温度室温でクロムを少量づつ蒸着していくと、LEED像は、(1×1)構造に変化したのち、約5Åでバックグラウンドのみとなった。その後、クロムの蒸着を約180Åまで続けてもバックグラウンドの強度が幾分増加したのみで、何らスポットは現れなかった。このときのシリコン$L_{2,3}VV$(92eV)及びクロム$M_{2,3}VV$(36eV)オージェスペクトルの変化を図6.1に示した。クロムには、この他に、L_3VV遷移によるスペクトル[76](489, 529eV等)があるが、本研究では分解能及び感度の点から、主に低エネルギー側の$M_{2,3}VV$スペクトルを測定した。

次に、この試料を熱処理したときの結果について示す。図6.2は、このときのオージェクスペクトルの変化と観察されたLEED像を示している。300℃以下では、オージェ及びLEED測定の何れにおいても何ら変化は見られなかった。約450℃で10分間熱処理を行なうと、シリコンのピークが出現し、クロムとシリコンのオージェピーク強度比I_{Cr}/I_{Si}は約1となっ

た。この結果は、クロムとシリコンの反応が表面まで進み、クロム硅化物が形成されたことを示唆している。熱処理温度の上昇につれて、I_{Cr}/I_{Si}は約1から幾分小さくはなるが、このような状態は1000℃以上まで続いた。このことから、450℃以上の熱処理において形成されたクロム硅化物は、クロム－シリコン系における最終相（end phase, $CrSi_2$）[106]であると考えられる。また、このことは、イオンスパッタリング及び熱処理（500～700℃）の繰り返しののちに観察されたLE－ED像（図6.2(e)）から得られた格子定数 a= 4.45±0.1Åが γ－$CrSi_2$（Hexagonal）のa軸（4.431Å）と実験誤差内で一致することやそのときのI_{Cr}/I_{Si}が1に近いことからも確かめられた。したがって、450℃以上の熱処理において形成されたクロム硅化物は$CrSi_2$であると結論される。この結果は、Bower等[15]或はMartinez等[45]の報告と良く一致している。ここで、シリコン(111)面上での$CrSi_2$のエピタキシャル成長における方位関係は、$CrSi_2$(0001), $\langle 10\bar{1}0\rangle$//Si(111), $\langle 11\bar{2}\rangle$である。

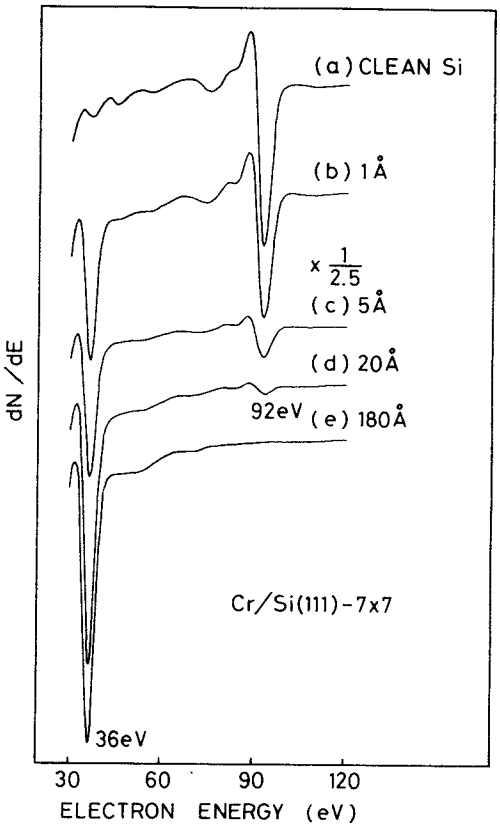


図6.1　Si(111)－(7×7)清浄表面に下地温度室温でCrを蒸着していったときのオージェスペクトル（Cr(36eV), Si(92eV)）の変化

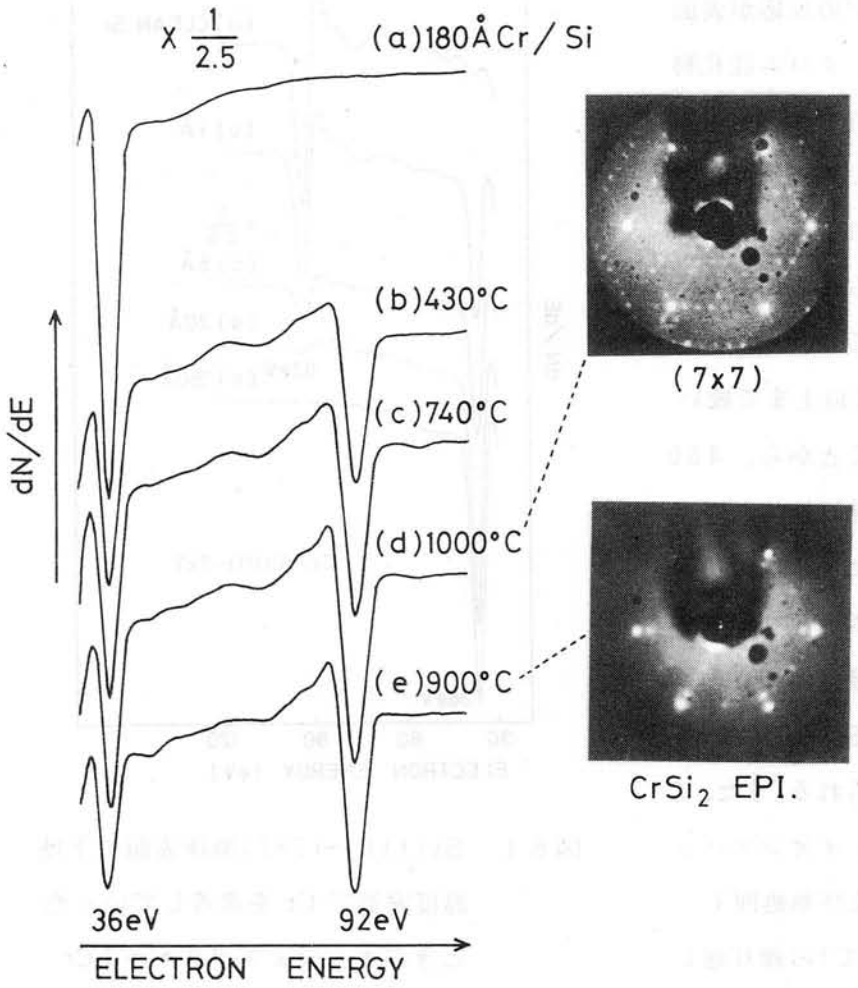


図 6.2　Si(111)−(7×7)清浄表面に下地温度室温で Cr を約180Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトル(Cr(36eV), Si(92eV))の変化とそのときに観察されたLEED像

図 6.2 からわかるように、$CrSi_2$が形成されているときの$L_{2,3}VV$スペクトルの微細構造は、パラジウムや白金の場合と違って非常に微妙である。そのため、オージェ測定による$CrSi_2$の同定には、クロム(36eV)とシリコン

(92eV)のオージェピーク強度比I_{Cr}/I_{Si}(=1)を用いるのが適当であると思われる。しかしながら、シリコン(111)面での$CrSi_2$のエピタキシャル成長については、現在までのところ何の報告もなされていない。これは、6.4節で示すように、熱処理において必ず$CrSi_2$上に数原子層程度のシリコンが析出し、上述の条件以外では、真の$CrSi_2$の表面を観察することが困難であるためと思われる。

約900℃で熱処理を行なうと、初めて(1×1)構造が出現し、I_{Cr}/I_{Si}は1よりわずかに小さくなった。約1000℃では、(7×7)構造が観察され、I_{Cr}/I_{Si}は約0.7に減少した。この結果は、もし$CrSi_2$層が2次元的に均一であるとすると、(7×7)構造が$CrSi_2$上のシリコン層によって与えられていることを示している。シリコン層の厚さは、Chang[72]がWSi_2表面の過剰シリコンの見積りに用いた手法を適用して求めた。即ち、$CrSi_2$のI_{Cr}/I_{Si}が1であるとすると、(7×7)構造が出現したときのシリコンの表面濃度は約80%であり、これはクロムのそれが20%であること又は40%のシリコンが硅化物の形成に寄与していることを示している。したがって、クロム(36eV)とシリコン(92eV)のオージェ電子の脱出深さの平均値(~5Å)程度の深さ以内に約40%の過剰シリコンが存在し、その厚さは約2Åである。この値は、熱処理におけるクロムピークの減少の割合とクロム(36eV)のオージェ電子の脱出深さを6Å程度と仮定して求めた値1.6Åと良く一致している。また、この結果は、パラジウム硅化物の場合の値にも近い。それゆえ、$CrSi_2$上に析出したシリコン層の厚さは、2~3Å程度であると結論される。

ところで、熱処理において(7×7)構造が観察されたことは、ニッケルの場合と同様に、非常に興味ある事実であると言える。即ち、このことは、シリコン析出層が清浄シリコンと同程度に純粋であること、或は逆に、クロムが(7×7)構造を誘起することを示唆しているからである。現段階においては、本研究は、前者の解釈[68]を採っているが、クロムの被覆率が極めて小さい場合(~1/100原子層)には、36eV付近にシリコン本来の弱いピークが存在しているため、必ずしも後者を否定することはできない。このことを明瞭

にするためには、低速イオン散乱法[55]（ＩＳＳ）のような真の意味での表面分析法を用いなければならない。もし、（７×７）構造がクロムの吸着によって誘起されているとするならば、ゲルマニウム（111）面における錫の場合[107]のように、（７×７）構造の起源[108,109]を探る上での重要な実験事実となるであろう。

6．3　クロム膜が極く薄い場合に対する結果

本節では、室温でのクロムの初期蒸着量が少ない場合の結果について述べる。

図6.3は、シリコン（111）面上にクロムを約2Å蒸着したのち、熱処理を行なったときの結果を示している。蒸着直後のシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルは、単にその強度を減少したのみで、微細構造を観察することはできなかった。このときＬＥＥＤでは、かなり強いバックグラウンドの中にかろうじて（１×１）構造を観察することができたが、これは下地シリコンによるものである。したがって、室温でのクロム硅化物の形成はなく、金属クロムがシリコン基板表面に単に物理的に吸着しているのみであると考えられる。

約３００℃で熱処理を行なうと、クロムとシリコンのオージェピーク強度比I_{Cr}/I_{Si}は約１となった。しかし、このときのシリコン$L_{2,3}VV$スペクトルの形状は、先に示した$CrSi_2$のそれ（図6.2（ｅ））とは明らかに異なっている。そのため、この段階では、$CrSi_2$の形成は起こっていないと解釈される。このときのＬＥＥＤ観察では、（１×１）構造が得られたが、これは蒸着直後のそれが熱処理によって幾分見やすいものとなっただけである。約６００℃で、（７×７）構造と$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$構造（以下、$\sqrt{3}$構造と略す）が重なり合ったＬＥＥＤ像が観察された。このときのクロムのオージェピーク強度は、図6.3（d）に示されるように非常に弱いものであった。このことから、$7+\sqrt{3}$構造は、このときの表面が（７×７）構造を与える清浄シリコンの領域とクロムの吸着による$\sqrt{3}$構造を与える領域から成ることを示すものと解釈される。また、このときのクロムのオージェピークの強度から、$7+\sqrt{3}$構造におけるクロムの被覆率は１／３原子層以下であると考えられる。７００℃以上では、クロ

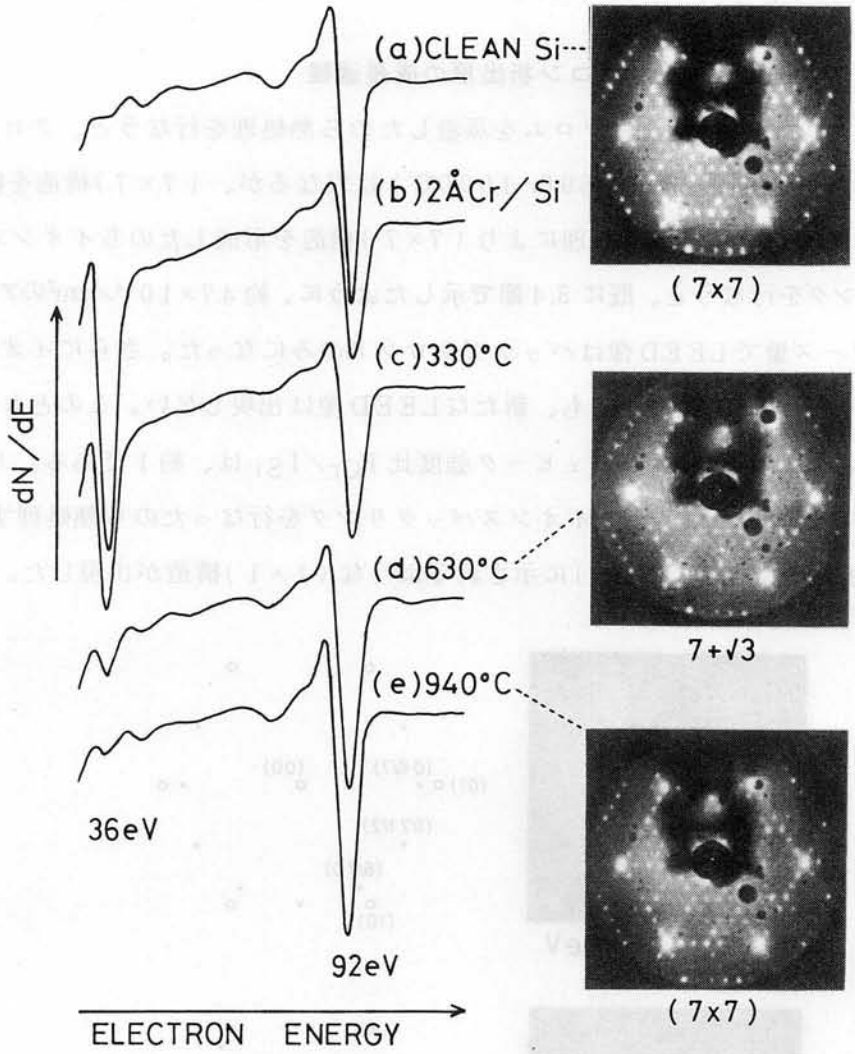


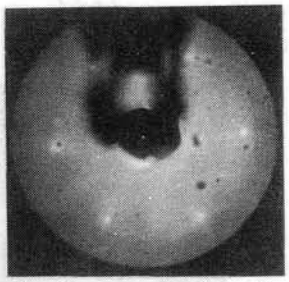
図 6.3　Si(111)−(7×7)清浄表面に下地温度室温でCrを約2Å蒸着したのち、熱処理を行なったときのオージェスペクトル(Cr(36eV), Si(92eV))の変化とそのときに観察されたLEED像

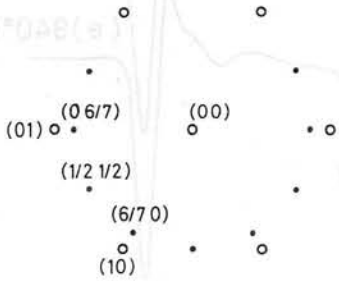
ムのピークは消失し、(7×7)構造のみが観察された。したがって、クロムはシリコン基板中に拡散しており、表面には純粋なシリコンのみが存在して

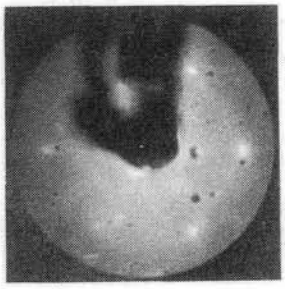
いると想像される。

6．4　クロム硅化物上のシリコン析出層の成長過程

シリコン（111）面上にクロムを蒸着したのち熱処理を行なうと、クロムの膜厚によって出現温度（600～1,000℃）は異なるが、（7×7）構造を観察することができる。熱処理により（7×7）構造を形成したのちイオンスパッタリングを行なうと、既に3.4節で示したように、約$4.7\times10^{14}/cm^2$のアルゴンドーズ量でLEED像はバックグラウンドのみになった。さらにイオンスパッタリングを継続しても、新たなLEED像は出現しない。このときのクロムとシリコンのオージェピーク強度比I_{Cr}/I_{Si}は、約1である。ドーズ量が～$10^{16}/cm^2$程度までイオンスパッタリングを行なったのち熱処理すると、約500℃で図6.4（a）に示されるような（1×1）構造が出現した。こ







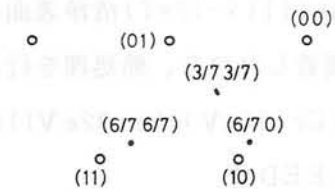


図6.4　Si（111）基板上のCr硅化物（$CrSi_2$）の表面をイオンスパッタリングしたのち、約500℃で熱処理を行なったときに観察されたLEED像とそのスケッチ

の（1×1）LEED像には、右のスケッチに示されたように、（1／2，1／2），（6／7，0）及び（0，6／7）スポットの存在が認められる。また、図6.4（b）に示されたオフセンターのLEED像では、（6／7，0），（0，6／7），（6／7，6／7）及び（3／7，3／7）等のスポットが見られる。これらのうち、（6／7，0），（0，6／7）及び（6／7，6／7）スポットは、$CrSi_2$のエピタキシャル成長に対応したスポットであるが、（3／7，3／7）スポットは$CrSi_2$(0001)−(2×2)Si構造の(1，1)スポット或は7×7構造の分数次のそれの何れかに対応していると考えられる。しかし、この温度での7×7構造の形成はかなり困難であると想像される。また、(1/2，1/2)スポットはシリコン(111)−(2×2)構造に属するものと推測される。この段階でのI_{Cr}/I_{Si}は図6.5に示されているように約0.5であり、表面に析出したシリコン層の厚さは約2Åである。

約800℃で熱処理を行なうと、先のLEEDスポットに加えて、（7×7）構造に対応した（n／7，0），（0，n／7）及び（n／7，n／7）スポットが観察された。さらに熱処理の温度を高くしていくと、（7×7）構造に対応したLEEDスポットは益々その強度を増し、$CrSi_2$(0001)−(2×2)Siに対応したLEEDスポットはかろうじて認められる程度となった。しかし、これらのLEEDスポットは約1000℃の熱処理においても完全に消失することはなかった。また、ここでのI_{Cr}/I_{Si}は約0.3であり、シリコン層の厚さは4Å程度と見積られる。これらの結果から、$CrSi_2$上のシリコン層に対して、次のような成長過程を考えることができる。即ち、500〜700℃の熱処理において、$CrSi_2$(0001)表面の再結晶化が起こり、それと同時に、$CrSi_2$表面へのシリコン層の析出が進む。このシリコン層は、$CrSi_2$(0001)−(2×2)Si或はSi(111)−(2×2)構造を形成し、$CrSi_2$表面を安定化する。700℃以上では、先のシリコン層を緩衝膜としてその上に（7×7）構造が形成されるというような過程である。$CrSi_2$表面はイオンスパッタリングに対して極めて敏感であり、また、熱処理においてその表面にシリコン層が析出するため、以上に述べたように、$CrSi_2$(0001)−(2×2)Si或はSi(111)−(2×2)構造を示すシリコン層を通じてのみ観察することが可能である。

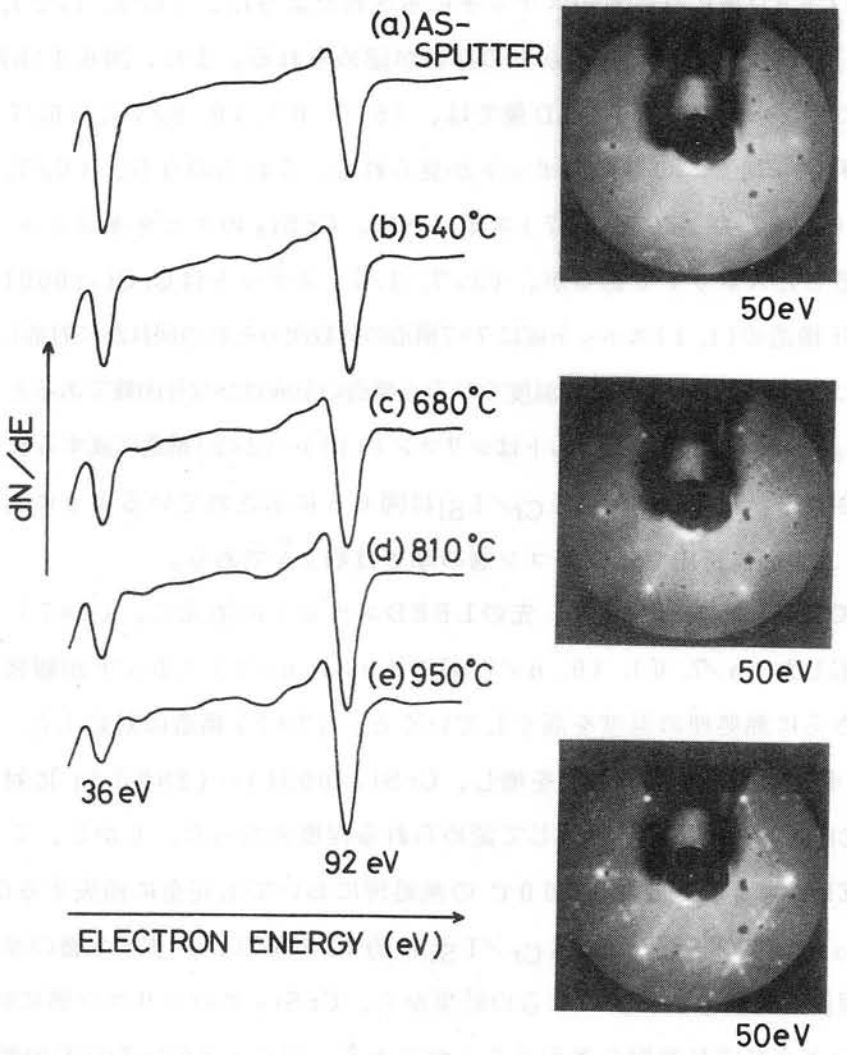


図6.5　$CrSi_2$ 上のSi薄層の成長過程

6.5 シリコン(100)面における結果

シリコン(100)−(2×1)清浄表面に下地温度室温でクロムを少量づつ蒸着していくと、約3ÅでLEED像はバックグラウンドのみとなった。約10Åまで蒸着したのち熱処理を行なうと、約600℃で(2×1)構造が出現した。その後、約1000℃まで熱処理を行なったが、新たなLEED像は観察されなかった。熱処理におけるオージェスペクトルの変化は、先のクロム膜が薄い

ときの（111）面の場合と同様であった。また、クロムを約100Å蒸着したのち熱処理を行なうと、約850℃で（2×1）構造が観察された。この（2×1）構造は、クロム膜が薄いときと同様に約1000℃の熱処理においても安定であった。

シリコン（100）面において（2×1）構造が観察されたことは、（111）面での（7×7）構造と好対称をなしており、この構造は、$CrSi_2$上に析出したシリコン薄層に起因すると解釈される。以上に述べたLEED像は、図6.6に示した。

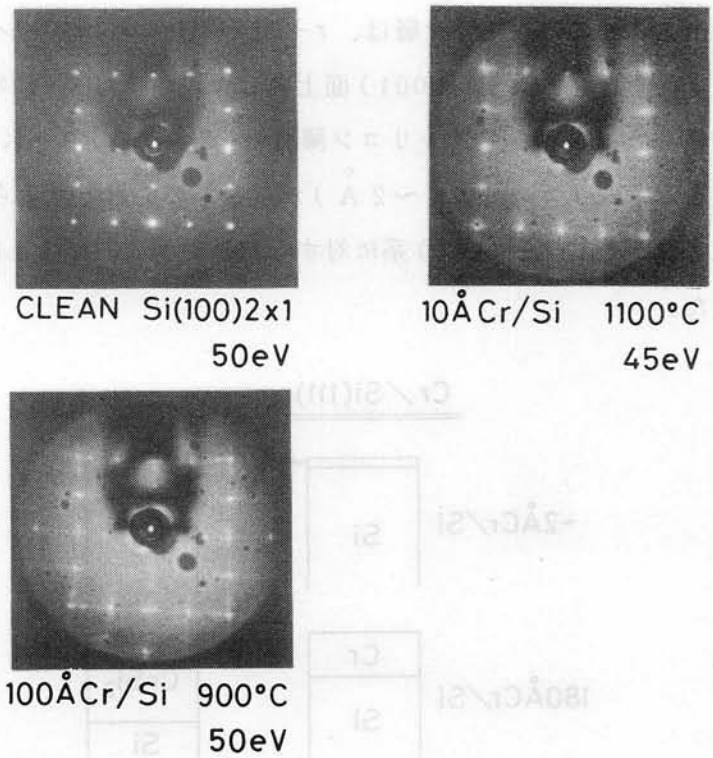


図6.6　Cr／Si（100）系の熱処理において観察されたLEED像

6.6 まとめ

この章では、シリコン清浄表面におけるクロム硅化物薄層の形成過程及びクロム硅化物上の析出シリコン薄層の成長過程について示した。

ここで得られた新たな知見は、次の通りである。

(1)室温でのクロムの蒸着量が10 Å以上であるときは、400℃以上の熱処理においてクロム硅化物（γ－$CrSi_2$）が形成される。$CrSi_2$は1000℃以上の熱処理においても安定である。シリコン（111）面においては、γ－$CrSi_2$はエピタキシャル成長している。その方位関係はγ－$CrSi_2$（0001），$\langle 10\bar{1}0\rangle$ // Si（111），$\langle 11\bar{2}\rangle$ である。

(2)クロムの蒸着量が5 Å以下のときは、熱処理後においても、$CrSi_2$の形成は認められない。

(3)500℃以上の熱処理において、$CrSi_2$表面上に5 Å以下のシリコン層が析出する。このシリコン層は、γ－$CrSi_2$上にエピタキシャル成長している。即ち、γ－$CrSi_2$（0001）面上の$CrSi_2$（0001）－（2×2）Si 或はSi（111）－2×2 構造を示すシリコン薄層（～2 Å）の上に Si(111)－7×7 構造を示すシリコン薄層（～2 Å）が成長していると考えられる。

以上に述べたCr/Si（111）系に対する結果を模式的にまとめて図6.7に示した。

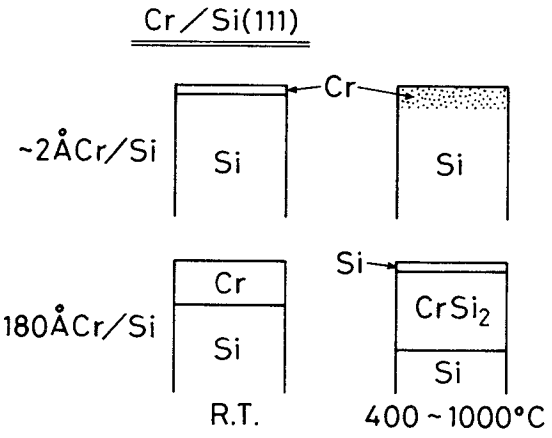


図6.7　Cr/Si（111）系における表面構造の変化を示した模式図

第７章　結　　論

本章では、本研究全体について総括し、結果をまとめる。本研究では、シリコン清浄表面におけるパラジウム、ニッケル、白金及びクロム硅化物薄層の初期形成過程の低速電子線回折及びオージェ電子分光法による観察を初めて行ない、金属硅化物表面の構造、組成及び深さ方向の組成分布を明らかにした。本研究を通じて得られた結果の主なものは、次の３項目にまとめることができる。

(1)シリコン清浄表面に蒸着されたパラジウム、ニッケル及び白金は、室温においてもシリコン基板と反応を起こし、多結晶的な金属硅化物薄層を形成する。一方、シリコン清浄表面に蒸着されたクロムの場合には、室温での硅化物形成は認められない。

(2)シリコン基板上に室温で金属を蒸着したのち熱処理を行なって金属硅化物を形成（エピタキシャル成長）する場合、本研究においては、硅化物の形成に対して１０Å程度以上の初期蒸着量を要した。もし、金属の蒸着量がこの値よりも少ないときは、熱処理において金属は単にシリコン基板中に拡散していくのみで、金属硅化物を形成しない。

(3)本研究で取り上げた金属硅化物のうちパラジウム、白金及びクロム硅化物においては、熱処理による硅化物表面へのシリコン薄層の析出が観察された。しかしニッケル硅化物においては、シリコン層の析出は認められず、むしろ、硅化物表面へのわずかなニッケルの析出が観察された。

シリコンＩＣにおける高密度化は現在も間断なく継続されているが、今後これを達成するためには、内部素子の３次元的な縮小が要求される。即ち、内部配線や電極の２次元的微小化はもちろんのこと、浅い金属（硅化物）－シリコン界面が必要となる。したがって、項目（2）に示した結果は、超ＬＳＩ化への第１歩である浅い接触を得る場合の問題点を提起していると言える。

熱処理における金属硅化物表面へのシリコン薄層の析出は、モリブデン及びタングステン硅化物についても知られており、このことは、遷移金属硅化物表面における一般的な現象であると考えられる。シリコンの析出量は、金属硅化

物表面の化学的な状態に依存している。即ち、本研究の場合のような超高真空中では、金属硅化物層上に析出したシリコン層に対して反応物質の接触がないため、金属硅化物表面は数原子層程度（５Å以下）のシリコン析出層によって安定化される。一方、金属硅化物表面が酸素等の反応性ガスや遷移金属などの反応性金属と接触している場合には、熱処理により硅化物表面に析出したシリコン薄層は、これらの物質と化学反応を起こし、酸化物或は別種の金属硅化物層を形成することが可能である。したがって、項目（3）に示した金属硅化物表面へのシリコン層の析出現象は、３次元的集積回路の製作に応用することが可能であると考えられる。

参　考　文　献

1) J. M. Andrews, The Role of the Metal-Semiconductor Interface in Silicon Integrated Circuit Technology, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 972.

2) 鴨志田 元孝, シリコンデバイスの電極配線, 真空, 19 (1976) 348.

3) R. Rosenberg, M. J. Sullivan and J. K. Howard, Effect of Thin Film Interactions on Silicon Device Technology, in Thin Films---Interdiffusion and Reactions, John Wiley, 1978, P13.

4) A. Hiraki, M-A. Nicolet and J. W. Mayer, Low-Temperature Migration of Silicon in Thin Layers of Gold and Platinum, Appl. Phys. Letters, 18 (1971) 178.

5) A. Hiraki and E. Lugujjo, Low-Temperature Migration of Silicon in Metal Films on Silicon Substrates Studied by Backscattering Techniques, J. Vac. Sci. Technol., 9 (1972) 155.

6) K. Chino, Behavior of Al-Si Schottky Barrier Diodes under Heat Treatment, Solid-State Electronics, 16 (1973) 119.

7) T. M. Reith and J. D. Schick, The Electrical Effect on Schottky Barrier Diodes of Si Crystallization from Al-Si Metal Films, Appl. Phys. Letters, 25 (1974) 524.

8) H. C. Card and K. E. Singer, In-Depth Auger Analysis of Aluminum-Silicon Interfacial Reactions, Thin Solid Films, 28 (1975) 265.

9) J. Basterfield, J. M. Shannon and A. Gill, The Nature of Barrier Height Variations in Alloyed Al-Si Schottky Barrier Diodes, Solid-State Electronics, 18 (1975) 290.

10) H. C. Card, Thermally-Induced Changes in Barrier Heights of Aluminum Contacts to p- and n-Type Silicon, Solid State

Communications, 16 (1975) 87.

11) B. L. Crowder and S. Zirinsky, 1 μm MOSFET VLSI Technology: Part VII-Metal Silicide Interconnection Technology-A Future Perspective, IEEE Vol.SC-14 (1979) 291.

12) S. P. Murarka, Refractory Silicides for Integrated Circuits, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 775.

13) 大泊, 須黒, 金属シリサイドの形成技術と評価, 真空, 22 (1979) 411.

14) K. N. Tu and J. W. Mayer, Silicide Formation, in Thin Films---Interdiffusion and Reactions, John Wiley, 1978, P359.

15) R. W. Bower and J. W. Mayer, Growth Kinetics Observed in the Formation of Metal Silicides on Silicon, Appl. Phys. Letters, 20 (1972) 359.

16) G. A. Hutchins and A. Shepela, The Growth and Transformation of Pd_2Si on (111), (110) and (100) Si, Thin Solid Films, 18 (1973) 343.

17) R. W. Bower, D. Sigurd and R. E. Scott, Formation Kinetics and Structure of Pd_2Si Films on Si, Solid-State Electronics, 16 (1973) 1461.

18) J. W. Mayer and K. N. Tu, Analysis of Thin-Film Structures with Nuclear Backscattering and X-ray Diffraction, J. Vac. Sci. Technol., 11 (1974) 86.

19) G. Y. Robinson, Palladium Silicide Formation Observed by Auger Electron Spectroscopy, Appl. Phys. Letters, 25 (1974) 158.

20) J. A. Borders and S. T. Picraux, Characterization of Silicon Metallization Systems Using Energetic Ion Backscattering, Proc. IEEE, 62 (1974) 1224.

21) S. S. Lau and D. Sigurd, An Investigation of the Structure of Pd_2Si Formed on Si, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1538.

22) W. K. Chu, S. S. Lau, J. W. Mayer, H. Müller and K. N. Tu,

Implanted Noble Gas Atoms as Diffusion Markers in Silicide Formation, Thin Solid Films, 25 (1975) 393.

23) K. N. Tu, Selective Growth of Metal-Rich Silicide of Near-Noble Metals, Appl. Phys. Letters, 27 (1975) 221.

24) D. J. Fertig and G. Y. Robinson, A Study of Pd_2Si Films on Silicon Using Auger Electron Spectroscopy, Solid-State Electronics, 19 (1976) 407.

25) S. S. Lau, Z. L. Liau, M-A. Nicolet and J. W. Mayer, Heterostructure by Solid-Phase Epitaxy in the Si<111>/Pd/Si(Amorphous) System, J. Appl. Phys., 48 (1977) 917.

26) R. Pretorius, Z. L. Liau, S. S. Lau and M-A. Nicolet, Growth Mechanism for Solid-Phase Epitaxy of Si in the Si<100>/Pd_2Si/Si(Amorphous) System Studied by a Radioactive Tracer Technique, J. Appl. Phys., 48 (1977) 2886.

27) K. N. Tu, E. I. Alessandrini, W. K. Chu, H. Krautle and J. W. Mayer, Epitaxial Growth of Nickel Silicide $NiSi_2$ on Silicon, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1 (1974) 669.

28) C. Canali, F. Catellani, G. Ottaviani and M. Prudenziati, On the Formation of Ni and Pt Silicide First Phase: The Dominant Role of Reaction Kinetics, Appl. Phys. Letters, 33 (1978) 187.

29) G. Ottaviani, Review of Binary Alloy Formation by Thin Film Interactions, J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 1112.

30) C. A. Crider and J. M. Poate, Growth Rates for Pt_2Si and PtSi Formation under UHV and Controlled Impurity Atmospheres, Appl. Phys. Letters, 36 (1980) 417.

31) W. D. Buckley and S. C. Moss, Structure and Electrical Characteristics of Epitaxial Palladium Silicide Contacts on Single Crystal Silicon and Diffused P-N Diodes, Solid-State Electronics, 15 (1972) 1331.

32) U. Köster, K. N. Tu and P. S. Ho, Effect of Substrate

Temperature on the Microstructure of Thin-Film Silicide, Appl. Phys. Letters, 31 (1977) 634.

33) H. Ishiwara, M. Nagatomo and S. Furukawa, A Structure Modeling of Metal-Silicide Layers by Using Axial and Planer Channeling Techniques, Nuclear Instruments and Methods, 149 (1978) 417.

34) J. M. Andrews and F. B. Koch, Formation of NiSi and Current Trsnsport across the NiSi-Si Interface, Solid-State Electronics, 14 (1971) 901.

35) W. J. Schaffer, R. W. Bené and R. M. Walser, Structural Studies of Thin Nickel Films on Silicon Surfaces, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1325.

36) H. Ishiwara, K. Hikosaka and S. Furukawa, Channeling and Backscattering Studies of the Crystalline Perfection and the Thermal Stability of Epitaxial PtSi Films on Si, J. Appl. Phys., 50 (1979) 5302.

37) C. J. Kircher, Metallurgical Properties and Electrical Characteristics of Palladium Silicide-Silicon Contacts, Solid-State Electronics, 14 (1971) 507.

38) R. F. Broom, Doping Dependence of the Barrier Height of Palladium-Silicide Schottky-Diodes, Solid-State Electronics, 14 (1971) 1087.

39) A. Shepela, The Specific Contact Resistance of Pd_2Si Contacts on n- and p-Si, Solid-State Electronics, 16 (1973) 477.

40) C. Canali, F. Catellani, S. Mantovani and M. Prudenziati, Thin Pt and Pd Silicide Schottky Barriers for Silicon Solar Cells, J. Phys. D, 10 (1977) 2481.

41) M. Wittmer, D. L. Smith, P. W. Lew and M-A. Nicolet, Electrical Characteristics of Palladium Silicide, Solid-State Electronics, 21 (1978) 573.

42) L. L. Tongson, B. E. Knox, T. E. Sullivan and S. J. Fonash, Comparative Study of Chemical and Polarization Characteristics of Pd/Si and Pd/SiO_x/Si Schottky-Barrier-Type Devices, J. Appl. Phys., 50 (1979) 1535.

43) M. Eizenberg, G. Ottaviani and K. N. Tu, Effect of Substrate Temperature on the Formation of Shallow Silicide Contacts on Si Using Pd-W and Pt-W Alloys, Appl. Phys. Letters, 37 (1980) 87.

44) S. Kritzinger and K. N. Tu, Shallow Silicide-to-Silicon contacts: The Case of Amorphous-$Pd_{80}Si_{20}$-to-Silicon, Appl. Phys. Letters, 37 (1980) 205.

45) A. Martinez, D. Esteve, A. Guivarc'h, P. Auvray, P. Henoc and G. Pelous, Metallurgical and Electrical Properties of Chromium Silicon Interfaces, Solid-State Electronics, 23 (1980) 55.

46) E. Calleja, J. Garrido, J. Piqueras and A. Martinez, Thermal Degeneration of Mo and Pt Silicon Schottky Diodes, Solid-State Electronics, 23 (1980) 591.

47) J. W. Mayer and J. M. Poate, Depth Profiling Techniques, in Thin Films---Interdiffusion and Reactions, John Wiley, 1978, P119.

48) J. M. Poate and K. N. Tu, Analysis of Thin Films and Interfaces, Physics Today, (May, 1980) 34.

49) S. M. Bedair and H. P. Smith, Laser Deposition and Ordering Kinetics of Aluminum on (111) Silicon Surface, Surface Science, 40 (1973) 419.

50) M. Housley, R. Heckingbottom and C. J. Todd, The Interaction of Ag with Si(111), Surface Science, 68 (1977) 179.

51) G. Le Lay, G. Quentel, J. P. Faurie and A. Masson, Epitaxy of Noble Metals and (111) Surface Superstructures of Silicon and Germanium Part I: Study at Room Temperature,

Thin Solid Films, 35 (1976) 273.

52) G. Le Lay, G. Quentel, J. P. Faurie and A. Masson, Epitaxy of Noble Metals and (111) Surface Superstructures of Silicon and Germanium Part II: Study after annealing, Thin Solid Films, 35 (1976) 289.

53) A. K. Green and E. Bauer, Formation, Structure, and Orientation of Gold Silicide on Gold Surfaces, J. Appl. Phys., 47 (1976) 1284.

54) K. Oura and T. Hanawa, LEED-AES Study of the Au-Si (100) System, Surface Science, 82 (1979) 202.

55) M. Saitoh, F. Shoji, K. Oura and T. Hanawa, Atomic Arrangement of the Si(111)-$\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$-Ag Structure Derived from Low-Energy Ion-Scattering Spectroscopy, Japan. J. Appl. Phys., 19 (1980) L421.

56) J. A. Roth and C. R. Crowell, Application of Auger Electron Spectroscopy to Studies of the Silicon/Silicide Interface, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 1317.

57) P. S. Ho, T. Y. Tan, J. E. Lewis and G. W. Rubloff, Chemical and Structural Properties of the Pd/Si Interface during the Initial Stages of Silicide Formation, J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 1120.

58) T. S. Kuan and J. L. Freeouf, The Formation of Pd Silicide on Reconstructed <111> Si Surface, Proc. 37th. Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America (Texas, 1979), 696.

59) J. L. Freeouf, G. W. Rubloff, P. S. Ho and T. S. Kuan, Microscopic Compound Formation at the Pd-Si(111) Interface, Phys. Rev. Letters, 43 (1979) 1836.

60) J. L. Freeouf, Reactive Schottky Barrier Formation: The Pd/Si Interface, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 916.

61) K. C. R. Chiu, J. M. Poate, L. C. Feldman and C. J. Doherty,

Interfacial Order in Epitaxial $NiSi_2$, Appl. Phys. Letters, 36 (1980) 544.

62) N. W. Cheung, R. J. Culbertson, L. C. Feldman, P. J. Silverman, K. W. West and J. W. Mayer, Ni on Si(111): Reactivity and Interface Structure, Phys. Rev. Letters, 45 (1980) 120.

63) I. Abbati, L. Braicovich, B. De Michelis, U. Del Pennino and S. Valeri, Cooling Effect on the Electron States of Si(111)-Pd and Si(111)-Pt Interfaces, Slid State Communications, 35 (1980) 917.

64) I. Abatti, L. Braicovich, B. De Michelis and S. Valeri, On the Growth Mechanism of Si(111)-Ni Interface, Proc. 8th. International Vacuum Congress (Cannes, 1980), 1023.

65) L. Braicovich, I. Abbati, J. N. Miller, I. Lindau, S. Schwarz, P. R. Skeath, C. Y. Su and W. E. Spicer, Systematics on the Electron States of Silicon d-Metal Interfaces, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 1005.

66) J. N. Miller, S. A. Schwarz, B. De Michelis and I. Abbati, Si-Pd and Si-Pt Interfaces, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 920.

67) S. Okada, K. Oura, T. Hanawa and K. Satoh, A LEED-AES Study of Thin Pd Films on Si(111) and (100) Substrates, Surface Science, 97 (1980) 88.

68) K. Oura, S. Okada and T. Hanawa, Growth of Chromium Silicide Thin Films on Silicon (111) surfaces as Observed by LEED and AES, Proc. 8th. International Vacuum Congress (Cannes, 1980), 181.

69) J. M. Andrews and J. C. Phillips, Chemical Bonding and Structure of Metal-Semiconductor Interfaces, Phys. Rev. Letters, 35 (1975) 56.

70) G. Ottaviani, K. N. Tu and J. W. Mayer, Interfacial

Reaction and Schottky Barrier in Metal-Silicon Systems, Phys. Rev. Letters, 44 (1980) 284.

71) J. L. Freeouf, Silicide Schottky Barriers: An Elemental Description, Solid State Communications, 33 (1980) 1059.

72) C. C. Chang, Analytical Auger Electron Spectroscopy, in Characterization of Solid Surfaces, Plenum Press, 1974, P509.

73) D. E. Eastman, Geometrical and Electronic Structure of Si (001) and Si(111) Surfaces: A Status Report, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 492.

74) E. A. Wood, Vocabulary of Surface Crystallography, J. Appl. Phys., 35 (1964) 1306.

75) R. L. Park and H. H. Madden, Jr., Annealing Changes on the (100) Surface of Palladium and Their Effect on CO Adsorption, Surface Science, 11 (1968) 188.

76) P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber and N. C. MacDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Industries, 1972.

77) J. F. Wager and C. W. Wilmsen, Auger Analysis of Ultrathin SiO_2 Layers on Silicon, J. Appl. Phys., 50 (1979) 874.

78) J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Thin Films-Interdiffusion and Reactions, John Wiley, 1978, p139.

79) K. Oura, S. Okada and T. Hanawa, Thermally Induced Accumulation of Silicon on Palladium Silicide Surfaces as Studied by Auger Electron Spectroscopy, Appl. Phys. Letters, 35 (1979) 705.

80) H. E. Bishop and J. C. Rivière, Estimates of the Efficiencies of Production and Detection of Electron-Excited Auger Emission, J. Appl. Phys., 40 (1969) 1740.

81) R. W. Bené and R. M. Walser, Effect of a Glassy Membrane on the Schottky Barrier between Silicon and Metallic Silicides,

J. Vac. Sci. Technol., 14 (1977) 925.

82) J. S. Johannessen, W. E. Spicer and Y. E. Strausser, An Auger Analysis of the SiO_2-Si Interface, J. Appl. Phys., 47 (1976) 3028.

83) C. R. Helms, N. M. Johnson, S. A. Schwarz and W. E. Spicer, Studies of the Effect of Oxidation Time and Temperature on the Si-SiO_2 Interface Using Auger Sputter Profiling, J. Appl. Phys., 50 (1979) 7007.

84) A. Nylund, Some Notes on Palladium-Silicon System, Acta Chemica Scandinavica, 20 (1966) 2381.

85) W. F. van der Weg, D. Sigurd and J. W. Mayer, Ion Beam Induced Intermixing in the Pd/Si System, in Applications of Ion Beams to Metals, Plenum Press, 1974, P209.

86) H. Ishiwara, K. Hikosaka and S. Furukawa, Channeling Studies of Radiation Damage in Metal-Silicides, Appl. Phys. Letters, 32 (1978) 23.

87) P. S. Ho, J. E. Lewis and W. K. Chu, Preferred Sputtering on Binary Alloy Surfaces of the Al-Pd-Si System, Surface Science, 85 (1979) 19.

88) H. Ishiwara and N. Kuzuta, Ion-beam-induced Epitaxy in the Pd/Si System, Appl. Phys. Letters, 37 (1980) 641.

89) J. O. Olowolafe, M-A. Nicolet and J. W. Mayer, Formation Kinetics of $CrSi_2$ Films on Si Substrates with and without Interposed Pd_2Si Layer, J. Appl. Phys., 47 (1976) 5182.

90) S. Vaidya and S. P. Murarka, Direct Observation of Epitaxial Islands of Pd_2Si on (001) Si, Appl. Phys. Letters, 37 (1980) 51.

91) A. Talor and B. J. Kagle, Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures, Dover Publications, 1963, p149.

92) J. C. Bean and J. M. Poate, Silicon/Metal Silicide Heterostructures Grown by Molecular Beam Epitaxy, Appl. Phys.

Letters, 37 (1980) 643.

93) R. E. Schlier and H. F. Farnsworth, Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon, J. Chem. Phys., 30 (1959) 917.

94) A. J. Van Bommel and F. Meyer, LEED Study of a Nickel Surface Structure, Surface Science, 8 (1967) 467.

95) N. J. Talor, Thin Reaction Layers and the Surface Structure of Silicon (111), Surface Science, 15 (1969) 169.

96) J. M. Charig and D. K. Skinner, Auger Electron Spectroscopy on Nickel Deposite on the Silicon (111) Surface, Surface Science, 19 (1970) 283.

97) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, Wiley-Interscience, 1963, p127.

98) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, Wiley-Interscience, 1963, p122.

99) R. W. Bené, R. M. Walser, G. S. Lee and C. Chen, Is First Compound Nucleation at Metal-Semiconductor Interfaces an Electronically Induced Instability?, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 911.

100) P. J. Grunthaner, F. J. Grunthaner and J. W. Mayer, XPS Study of the Chemical Structure of the Nickel/Silicon Interface, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 924.

101) K. L. I. Kobayashi, S. Sugaki, Y. Shiraki, H. Daimon and Y. Murata, Ni on Si: Interfacial Compound Formation and Electronic Structure, Technical Report of the Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Ser. A No. 1114 February (1981).

102) R. Pretorius, J. M. Harris and M-A. Nicolet, Reaction of Thin Metal Films with SiO_2 Substrates, Solid-State Electronics, 21 (1978) 667.

103) B. Goldstein and D. J. Szostak, Growth of Thin Platinum

Films on Hydrogenated Amorphous Silicon and Its Oxide, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 718.

104) S. Okada, Y. Kishikawa, K. Oura and T. Hanawa, LEED Observation of the Platinum Induced Superstructures on Si Substrates, Surface Science, 100 (1980) L457.

105) P. J. Estrap and E. G. McRae, Surface Studies by Electron Diffraction, Surface Science 25 (1971) 1.

106) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 1958, p560.

107) T. Ichikawa and S. Ino, Ge (111)7x7 Surface Structure Induced by Sn, Solid State Communications, 27 (1978) 483.

108) D. J. Chadi, Origins of (111) Surface Reconstructions of Si and Ge, J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 989.

109) J. C. Phillips, New Model for Reconstructed Si(111) 7x7 Surface Superlattices, Phys. Rev. Letters, 45 (1980) 905.

謝　　辞

本研究を通じて、終始懇切なる御指導激励をいただいた大阪大学工学部電子ビーム研究施設塙輝雄教授に心から深甚の謝意を表します。

本論文の作成にあたり、御懇篤なる御指導、御教示を賜わった大阪大学工学部中井順吉教授並びに大阪大学産業科学研究所中村勝吾教授に心から深謝いたします。

また、本研究を遂行するにあたり、懇切な御助言、御指導を賜わった大阪大学工学部電子ビーム研究施設尾浦憲治郎助教授に深甚の謝意を表します。

さらに、電子工学専攻在学中お世話になった大阪大学工学部尾崎弘教授、小山次郎教授、児玉慎三教授、寺田浩詔教授並びに大阪大学工学部電子ビーム研究施設裏克己教授、大阪大学産業科学研究所松尾幸人教授、角所収教授に心から感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、種々の御指導、御討論をいただいた大阪大学工学部平木昭夫助教授、岩見基弘講師並びに大阪大学工学部電子ビーム研究施設生地文也助手、荒木久文部技官、川上騰文部技官補を初めとする同塙研究室の諸兄に感謝いたします。

本論文中に次の誤りがあります。御訂正をお願い致します。

正　誤　表

ページ	行、図表等	誤	正
3	上から7行目	結晶_を有する	結晶性を有する
6	上から11行目の式	$\lambda=(150/V)^{\frac{1}{2}}$ _	$\lambda=(150/V)^{\frac{1}{2}}$ [Å]
8	下から5行目	ここで、_は	ここで、Fは
12	下から6行目	クチェンパー内の	クチェンバー内の
17	下から11行目 下から2行目	3_4節では、 蒸着_徐々に	3.4節では、 蒸着を徐々に
18	図3.1の脚注の2行目	下地温度_で	下地温度室温で
51	上から15行目	$(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R$ _ 23.4°	$(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R\pm 23.4°$
58	上から2行目 上から12行目	結が為される の中_からうじて	給が為される の中にかろうじて
67	上から6行目	硅化物_なもの	硅化物的なもの