

# Ag 探針を用いた表面エレクトロマイグレーションの SEM 観察<sup>†</sup>

坂本克好, 名取晃子, 河野勝泰, 長谷川修司\*

電気通信大学電子工学科 ☎ 182 8585 東京都調布市調布ヶ丘 1 5 1

\* 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻 ☎ 113 0033 東京都文京区本郷 7 3 1

(2004 年 3 月 4 日受付; 2004 年 6 月 10 日掲載決定)

## UHV-SEM Observation of Surface Electromigration with Silver Tip

Katsuyoshi SAKAMOTO, Akiko NATORI, Katsuyasu KAWANO and Shuji HASEGAWA \*

Department of Electronic Engineering, The University of Electro-Communications, 1 5 1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo 182 8585

\* Department of Physics, School of Science, University of Tokyo, 7 3 1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 0033

(Received March 4, 2004; Accepted June 10, 2004)

We have observed the surface electromigration with a silver tip by UHV-SEM and micro-probe RHEED. The silver tip etched and cleaned by heating and melting in UHV was mounted on a micro-slider touching heated Si(111) samples. The bright area under the silver tip is spread to the direction of cathode, the structure of which is determined to be  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure from RHEED patterns. We have observed different shapes depending on heating temperature: At low temperatures, the shape of spread is like a bar, because the driving force of surface electromigration is superior to that of diffusion. At high temperatures, the shape is like a circle, because the driving force of diffusion is superior to that of surface electromigration. Using the silver tip, surface electromigration can be observed at high temperatures where lots of silver atoms are evaporated. We have checked the reproducibility of surface electromigration with the silver tip which is a supply source for thin film formation.

### 1. はじめに

表面での質量輸送現象は、濃度勾配、温度勾配、電位差などにより生じる。特に、表面原子が基板通電加熱により輸送される現象を、表面エレクトロマイグレーション (EM) と呼ぶ<sup>1)</sup>。

これまでの多くの半導体表面 EM の実験は、室温で特定の量の金属を局所的に蒸着したのち基板を通電加熱し、金属蒸着領域から未蒸着の領域へと広がるように形成されていく金属薄膜を観測してきた。この方法の問題点は、基板加熱により蒸着物質の蒸発があることである。有限の蒸着量なので、薄膜形成の供給源となる原子が蒸発すれば、供給される原子が減少し、薄膜の広がり

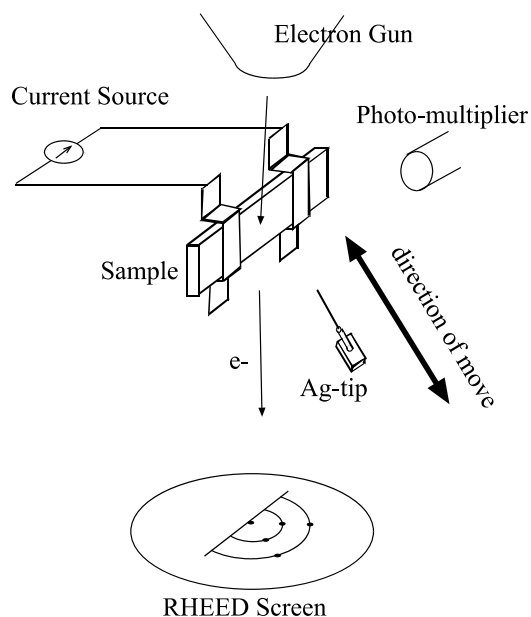
止する。長時間加熱後の観察と高温加熱観察において、薄膜の広がりや加熱時間の関係は、理論計算から大きく異なることが報告されている<sup>2)</sup>。

一方、Tip-material transfer 技術<sup>3,4)</sup>は、STM 装置と tip 材料を用いて、ナノサイズの Island の位置と大きさを制御する。この技術は、tip から物質を供給するので無限の材料供給法として利用できる。我々は、単原子層の薄膜形成のための材料供給源として tip を使い、表面 EM による薄膜形成過程を観察する。

この論文では、Ag-tip の作製、Ag-tip を用いた表面 EM の観察、表面 EM の再現性と形状される薄膜形状について報告する。Ag-tip を用いた手法では、従来は観察が困難であった高温側での表面 EM と拡散が観察可能であることを示す。そして、従来の報告結果と比較する。実験結果から、tip は薄膜形成するための無限供給源として利用できることを示す。

<sup>†</sup> 第 23 回表面科学講演大会 (2003 年 11 月 26 日 ~ 11 月 28 日) にて発表

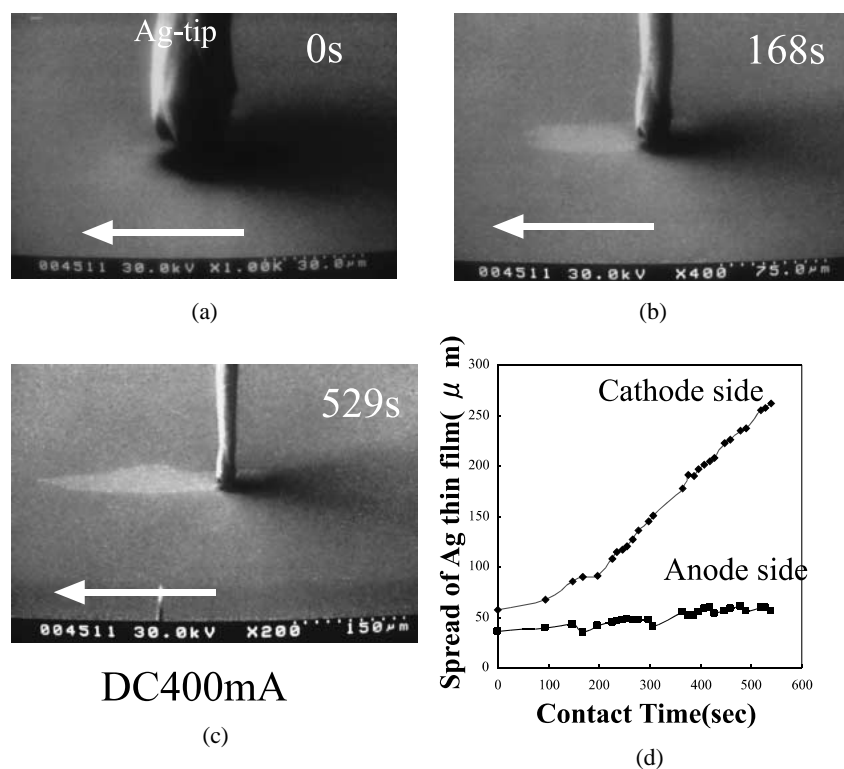
E-mail: sakamoto@ee.uec.ac.jp



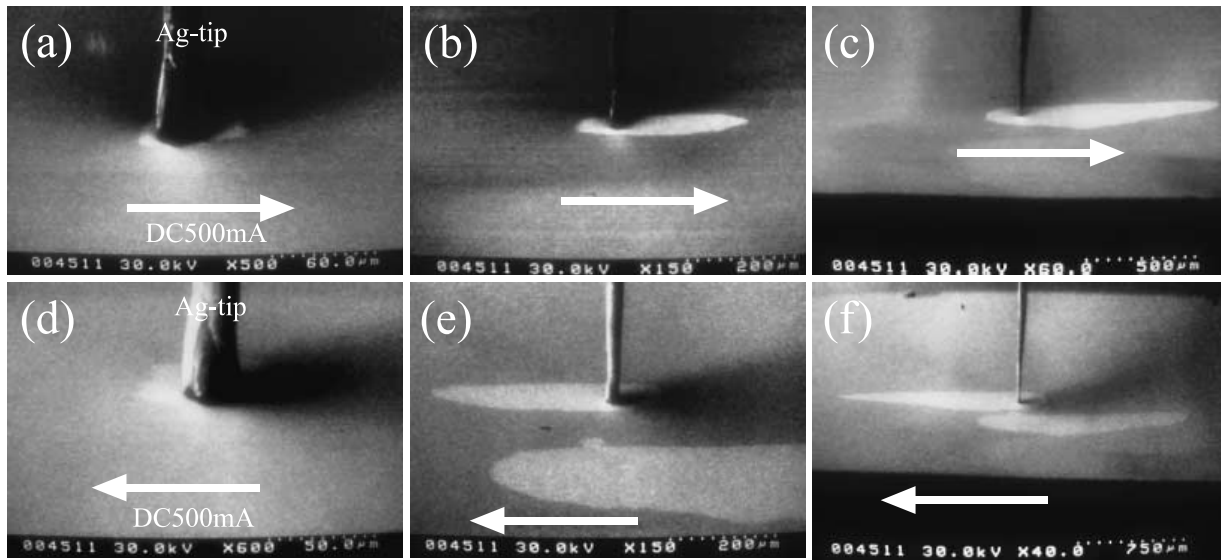
**Fig. 1.** Experimental system. This figure shows the incident direction of electron beam, sample and photo-multiplier. This chamber has a RHEED screen at the bottom. A Ag-tip mounted on a piezo-slider is touched to a sample under SEM observation.

## 2. 実 験

実験は、すべて超真空中 ( $1 \times 10^{-9}$  [torr] 以下) で行い、表面 EM の観察は、UHV-SEM (日立 S-4200, 加速電圧 30 kV) を用い、表面構造の観察に  $\mu$  プロブ-RHEED を用いた (Fig. 1)。SEM の電子銃を利用した  $\mu$  プロブ-RHEED によって、SEM 観察領域での構造を決定できる。Ag-tip 作製には、直径 0.3 mm の純度 99.9 % の Ag 線を用いた<sup>5)</sup>。電解溶液には、市販のアンモニア水を用い、陰極にはステンレス板を使用した。電解研磨後に、tip を化学的に洗浄 (塩酸 + 超純水洗浄) し、3 軸可動ピエゾスライダに取り付けた。化学的洗浄のみの Ag-tip では、表面 EM の再現性は得られなかった。そこで、超高真空中で Ag-tip 先端を融解させ tip 表面の汚染された Ag を取り除くことでさらなるクリーニングを行った。SEM 像において、Ag 融点以上の試料に Ag-tip を接触させることで Ag-tip 先端の溶解が確認できた。Ag の溶解により Ag-tip 先端は変形する。Ag-tip クリーニング処理により表面 EM の再現性が得られる。試料は、抵抗率  $10 \Omega\text{cm}$  である n-Si (111) ウエハーから、 $0.5 \times 4 \times 15$  mm に切り出した。化学洗浄後に SEM 観察用ホルダー



**Fig. 2.** SEM image of Ag-tip and surface electromigration. In SEM images, the arrow shows the direction of current. SEM images are taken at (a) contact with a sample (b) 168 s and (c) 529 s. SEM images have the bright area and the dark area. The bright area spread from the Ag-tip to the cathode. (d) This figure shows the relation between contact time and spread of the bright area.



**Fig. 3.** Current direction dependence on the spread. In SEM images, the arrow shows the direction of current. At first, the sample is heated at 582 °C (DC 500 mA). Surface electromigration is observed under the condition of Ag-tip contact. Then, the tip is released from the sample. Ag-tip is touched under the condition that the current direction is inverted. SEM images are taken in the following order: (a) The contact is started. (b) (c) (d) the direction of current is inverted. (e) (f).

に取り付け、真空槽内に導入した。

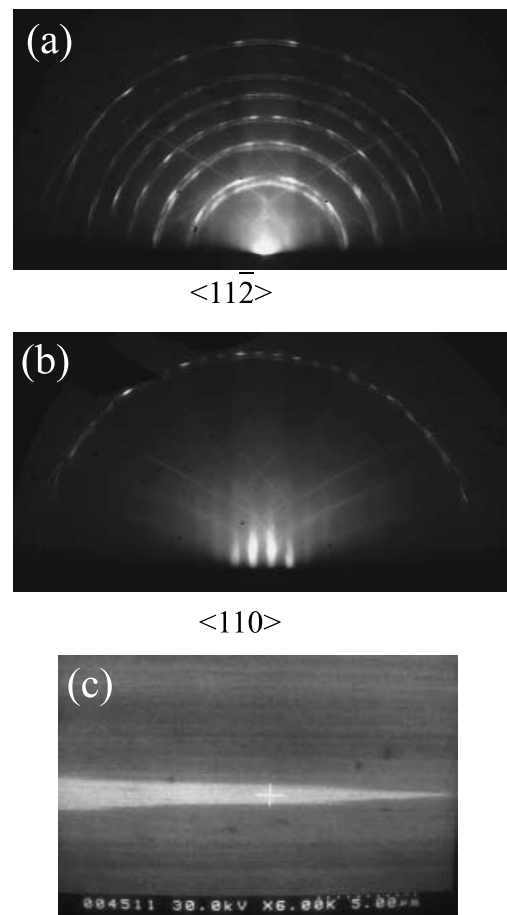
試料の清浄化は、典型的な通電加熱法（1150 °C 3秒フラッシング後、約 800 °C で3分間アニール）により行った。得られた表面のSEM像から、ステップパッチは観察されなかった。また、 $\mu$ プローブ-RHEED観察からSi(111)清浄表面構造の $7 \times 7$ 構造を確認できた。温度測定は、低温側（300 °C から 600 °C まで）遠赤外線温度計を用い、高温側（750 °C 以上）では、パイロメーターを用いた。

表面EMの観察では、清浄処理終了後に通電加熱し基板温度が飽和（一定）した時に、SEM像を観察しながらAg-tipを試料に接触させる。また、今回の実験において、Ag-tip端子は電氣的に開放（open）状態である。表面EMを試料加熱した状態で観察するために、SEM像はデジタルカメラで取り込みパーソナルコンピュータを用いて画像処理と解析をした。また、Fig. 1において試料に対して電子線が斜め入射しているため、寸詰り効果によりSEM画像の縮尺は横：縦で約1：4になる。

表面の構造観察の時は、表面EMを確認した後に室温で観察した。SEM像を確認後に、特定の位置に電子線を固定してRHEED図形を確認した。スクリーン上のRHEED図形は、非常にスポット強度が弱いためデジタルカメラで長時間露光の撮影をした。

### 3. 結 果

Fig. 2は、Ag-tipを接触させたときのSEM像を示す。



**Fig. 4.** RHEED patterns and SEM image. Acceleration energy is 30 kV. (a)  $7 \times 7$  structure (b)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  structure (c) SEM image is taken at RHEED condition. The cross-point shows the position of electron beam.

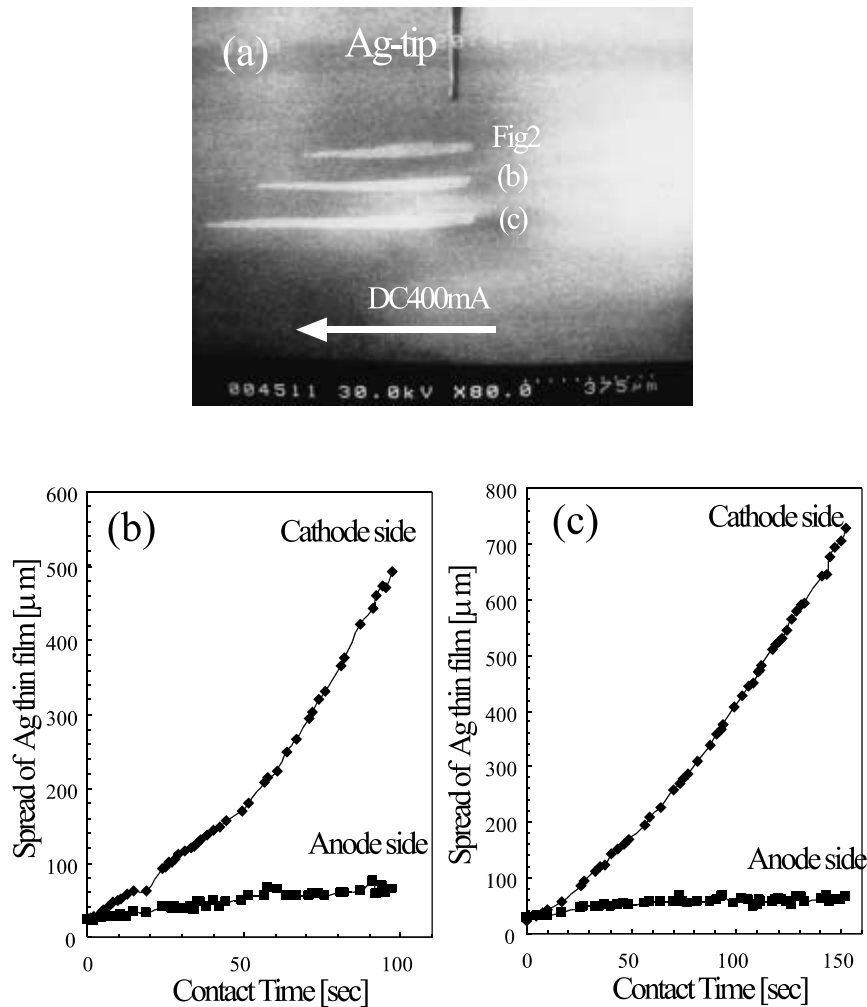


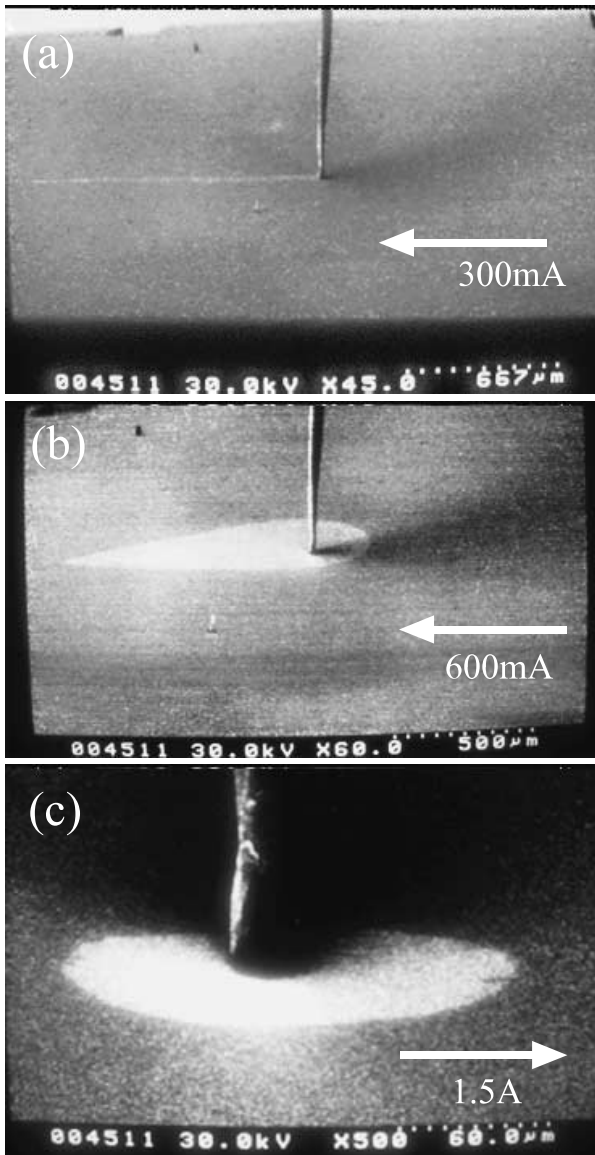
Fig. 5. Reproducibility of Surface Electromigration. At 400 mA (531 ), we check the reproducibility of surface electromigration. (a) Ag thin film after the experiment of Fig. 2. (b), (c) In the same way, we observe the spread of Ag thin film. The spread of Ag thin film is different in the SEM image, because contact time is different.

清浄処理後の Ag-tip を接触させた直後 (Fig. 2 (a)), しばらくすると Fig. 2 (b), (c) において Ag-tip から明るい領域が広がることが観察できた。明るい領域の広がり と加熱時間を Fig. 2 (d) のグラフに示す。このグラフから電流方向の明るい領域の広がり と接触時間の関係は比例関係であることがわかる。これまでの報告<sup>1)</sup>から、表面 EM で広がる  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造の Ag 薄膜の加熱時間と広がり の関係は比例関係である。以上の実験結果から、明るい領域が Ag 薄膜であることが予想される。

次に、もしも明るい領域が Ag 薄膜ならば、明るい領域は、表面 EM により基板通電方向に依存するはずである。これを確かめるために、基板通電方向を変えたときに Ag-tip からの明るい領域の移動方向を観察する。はじめに、Ag-tip からの明るい領域の成長を確認する (Fig. 3 (a), (b), (c))。続けて、一度 Ag-tip を試料から離し

た後に、基板通電電流方向を逆転させ、Ag-tip を再び接触させる (Fig. 3 (d), (e), (f))。Fig. 3 に示す観察結果から、Ag-tip 端からの明るい領域が必ず陰極方向に広がることを観察できた。以上より、明るい領域は必ず陰極方向に移動するので Ag 薄膜であることがわかる。

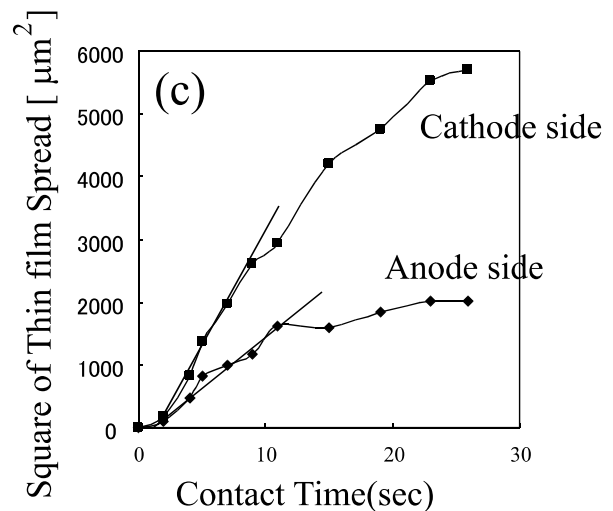
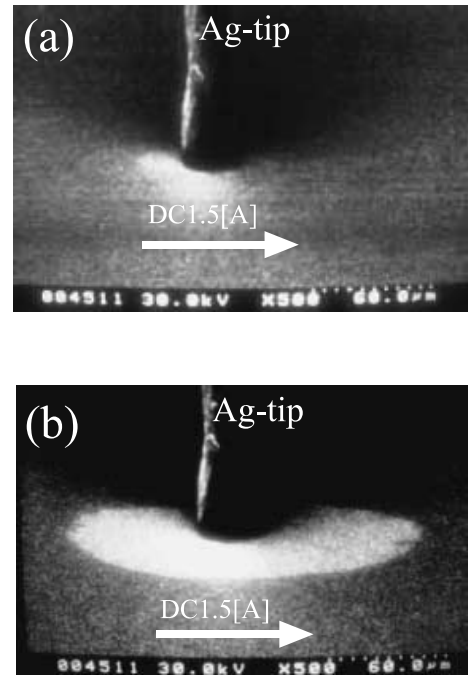
さらに、明るい領域が Ag 膜であることを確かめるために表面構造を観察した。Fig. 4 の  $\mu$  プローブ-RHEED 観察の結果を示す。Fig. 4 (c) のように、SEM 像中の十字印の所に電子線を照射することができるので、電子線の照射位置を固定し、その場所での RHEED 図形を観察できる。実験の結果は、暗い領域が  $7 \times 7$  構造 (Fig. 4 (a)) であり、明るい領域での構造が  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造 (Fig. 4 (b)) であることがわかった。また、高温側でも  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造であり、 $3 \times 1$  構造など別の構造は観察されなかった。この結果から、RHEED 観察は、Ag-tip を離れた直



**Fig. 6.** The shape of spread at different temperature. The arrow shows the direction of current. (a) DC 300 mA (472 °C), contact time is 120 min. (b) DC 600 mA (622 °C), contact time is 60 min. (c) DC 1.5 A (750 °C), contact time is 120 s.

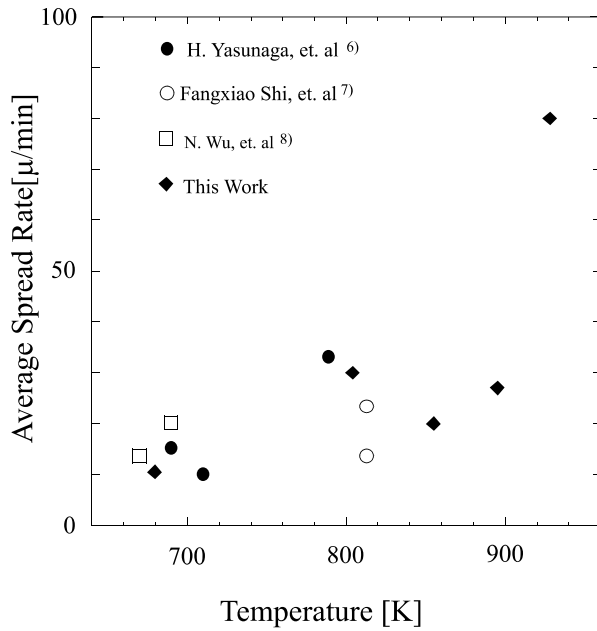
後に通電加熱を止めるので、Ag 薄膜上には過剰の Ag があり 1 ML 以下の構造が現れなかったと考えられる。

次に、同じ Ag-tip を用いて表面 EM の再現性を確認した。基板通電加熱し Ag-tip を接触させ EM を観察した後、Ag-tip を試料より離し別の位置に移動させ、再び Ag-tip を接触させ表面 EM を観察する。以上の手続きを 3 回実行した後の SEM 像を Fig. 5(a) に示す。この SEM 像から Ag 薄膜（明るい領域）が電流方向に 3 本延びていることがわかる。一番奥は、Fig. 2 で観察した Ag 薄膜であり、その後 2 回同じ実験をした。それぞれの長さが異なるのは、接触時間が異なるためである。次に、



**Fig. 7.** The shape of spread and the spread as a function of contact time at high temperatures. The arrow in figure shows the direction of current. SEM images are taken (a) at contact (b) at 26 s. (c) This figure shows the contact time is proportional to the square of spread from 2 s to 11 s.

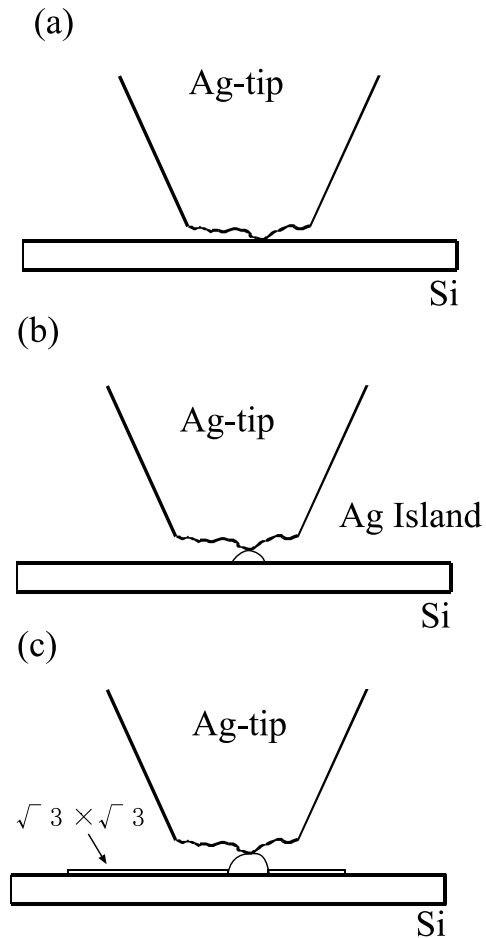
この実験の接触時間と Ag 薄膜の広がり関係をグラフ Fig. 5 (b), (c) に示す。Fig. 2 (d) とこれらのグラフから表面 EM が再現できていることがわかる。しかし、Fig. 2 (d) と Fig. 5 (b), (c) において、広がり速度が異なっている。その理由は、異なる表面形態であることが考えられる。このことは、Fig. 2 (c) の SEM 像と Fig. 5 (a) の SEM 像において、Fig. 2 (c) の Ag 薄膜（明領域）の広がり幅が Fig. 5 (a) の Ag 薄膜の幅と異なることからわかる。



**Fig. 8.** The relation between heating temperature and average velocity. This figure shows the relation between published data and our data. Our results agree with the published data. In our data, velocity at high temperatures can be observed.

また、このグラフにおいて、従来は観察できなかったことが示されている。それは、通電時間の増加につれて、広がりが大きくなっていることである。これまでは、加熱（接触）時間の増加につれて、比例関係がなくなり広がりは減少していた。これらの実験から、Ag-tip は薄膜材料の材料供給源として使用できることがわかった。

さらに、加熱温度による Ag 薄膜の広がる薄膜形状の違いを観察した。低温 (Fig. 6 (a)) では、線状であり Ag-tip 先端程度の幅で広がる。そして、中間温度 (Fig. 6 (b)) では、滴型である。続いて、高温 (Fig. 6 (c)) では、円形になる。形状の違いが生じる理由は、拡散による広がり と表面 EM による広がり の大小関係の違いによる。低温では、表面 EM を起こす駆動力 ( $F_{em}$ ) が支配的であることを示す。逆に、高温では、拡散を起こす駆動力 ( $F_{dif}$ ) が支配的であることを示している。もしも、EM の駆動力が完全になければ、Ag 薄膜は Ag-tip を中心にした円状にひろがる。しかし、実際には、Ag 薄膜は Ag-tip を中心にした円にならず、左右で広がりの大きさが異なる。この様子を Fig. 7 (a), (b) の SEM 像で示す。この実験の接触時間と広がりの 2 乗の関係を Fig. 7 (c) のグラフに示す。このグラフから、約 11 秒までは、Ag 薄膜の両側において Ag 薄膜の広がりが拡散であることがわかる。この観察した温度では、駆動力の関係が  $F_{em} < F_{dif}$  となり、表面拡散が支配的な広がり



**Fig. 9.** The model of surface electromigration with Ag-tip. (a) Ag tip is touched to substrate. (b) Ag islands are formed under Ag tip. (c) Ag thin film spread from island due to surface electromigration and diffusion.

である。そして、Fig. 7 (c) から  $F_{em}$  は存在していると考えられる。

Fig. 8 は、加熱温度と広がり平均速度の関係を示す。実験結果から、表面 EM による Ag 薄膜の広がり平均速度を求めた。そして、従来のデータ<sup>6-8)</sup>と今回の実験結果を一緒にした。今回の Ag-tip を用いた実験は、従来の実験方法の結果とよく合っている。また、従来の実験方法と Ag-tip を用いた実験の違いは、Ag-tip を用いた方法は高温側での表面 EM が観察できることである。この理由は、高温では Ag の蒸発が支配的であるが、常に Ag-tip から銀が供給されるためである。さらに従来の方法との違いは、Ag 薄膜の広がりの観察開始までに時間が掛かることである。これは、Ag-tip を接触させたために、試料と Ag-tip が同じ温度になるまでの時間と考えられる。

最後に、表面 EM が観察されるまでの様子を説明する。基板は、Ag の融点 (962 ) まで加熱していないので、

Ag-tip が融けて Si 表面に移動しているわけでない。Ag-tip が基板に接触 (Fig. 9 (a)) し, Ag-tip 表面の Ag 原子が, 接触した場所の Si 表面に移動し島を形成する (Fig. 9 (b))。S-K 成長である系の表面 EM の形成過程は, 中間層上の過剰な原子が力を受けて膜の先端に移動する。そして, 先端に到着した原子が表面再構成し薄膜が成長する<sup>1)</sup>。この実験も従来と同様に, Si 表面に移動した Ag 島から Ag が供給され, そして, その Ag が駆動力を受けて,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造上を移動し, 薄膜の先端に移動し  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を形成しながら広がる (Fig. 9 (c))。

また, Fig. 9 の説明において, Ag-tip と Si 表面の接触の状態により Ag 島のサイズが変化することが予測される。この Ag 島のサイズの違いが薄膜形成過程に影響を与える。つまり, Ag 島からの Ag 原子の供給が十分な状態では, 加熱時間と広がりとの関係の直線関係が保たれる。逆に, Ag 原子の供給が足りない状態では, Ag 原子の蒸発が発生するために長時間経過したとき, 加熱時間と広がりとの関係が直線からずれる。また, Ag 島が消滅するまで, Ag 薄膜の広がりには継続する。すなわち, Ag-tip を用いた薄膜形成において, 薄膜のサイズを制御するには, Ag-tip と表面の接触状態を制御することが重要な課題である。

#### 4. 結 論

電界研磨により作製した Ag-tip を用い表面 EM を観察した。Ag-tip をコンタクトさせると明るい領域が陰極側に広がる。そして, 明るい領域の構造は  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造である。以上から, 明るい領域が Ag 薄膜であることがわかった。

次に, 加熱温度の違いにより Ag 薄膜の広がり形状が異なることを観察した。低温では, 表面 EM の駆動力が優勢であるために線状に広がる。高温では, 拡散の影響が大きくなり円状に広がる。

Ag-tip を用いた表面 EM の再現性を確かめた, また高温側での表面 EM 観察が可能である。Ag-tip は, 薄膜形成するための材料供給源になることがわかった。

#### 謝 辞

本研究は, 東京大学理学系研究科物理学専攻長谷川修司研究室で行ったものである。実験の指導, 実験装置の使い方など助言して頂いた松田 巖助手そして長谷川研究室所属の皆様へ感謝致します。

#### 文 献

- 1) H. Yasunaga and A. Natori: Surf. Sci. Rep. **15**, 205 (1992).
- 2) H. Yasunaga and T. Aida: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 3440 (1992).
- 3) D. Fujita, K. Onishi and T. Kumakura: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4773 (2003).
- 4) J.Y. Park and R.J. Phaneuf: J. Appl. Phys. **92**, 2139 (2002).
- 5) K. Dickmann, F. Demming and J. Jersch: Rev. Sci. Instrum. **67**, 845 (1996).
- 6) H. Yasunaga and S. Yoda: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1822 (1991).
- 7) F. Shi, I. Shiraki, T. Nagao and S. Hasegawa: Ultramicroscopy **85**, 23 (2000).
- 8) Nan-Jan Wu, H. Yasunaga and A. Natori: Surf. Sci. **260**, 75 (1992).