

Si 上に金(Au)層を導入した鉄シリサイド半導体の気相成長法

秋山 賢輔, 野島 咲子 (化学技術部 新エネルギーグループ)

1. はじめに

現行の半導体材料技術は、デバイス機能を優先して展開してきたためにエネルギー・資源を大量消費し、かつ環境負荷型の技術体系となっている。例えば牧田¹⁾が指摘するように光・電子デバイスやエネルギー変換素子等において多用されている化合物半導体(InP, GaAs, InGaAs, CdTe, CuInSe₂, Bi₂Te₃, InSnO 等)を構成する元素は、地殻埋蔵量が少なく資源寿命が極めて短いことが指摘されている。さらに半導体産業においても現在多用されている生体への毒性が高いいわゆる生体為害性金属元素(As, Pb, Hg, Ni, Se, Cd)の使用が厳しく規制されていくことが予測される²⁾。

このような中、ヒ素(As)など有毒元素を含まず安全で環境負荷が少なく、地殻に豊富な元素(Si, Fe, Al, Ca, Mg など)から製造することができる、いわゆる「環境にやさしい半導体=エコ機能性材料」の価値が再認識し始められている³⁾。例えば、熱電素子材料として長い研究の歴史のあるシリサイド半導体が、新たな機能材料として注目されている。この中でβ-FeSi₂は、良質な薄膜成長技術が飛躍的に進展した材料であり、光半導体としての基礎物性の理解と発光ダイオード(LED)や受光素子、太陽電池への応用など広範囲な研究がわが国を中心に進められている⁴⁾。一方、半導体デバイスへの応用には欠陥密度が低減された高い結晶品質を有するβ-FeSi₂結晶の合成が求められている。

本報告では Si 基板上に Au 層を導入することにより Au-Si 共晶反応で基板 Si の一部が液相化してβ-FeSi₂結晶の成長機構が変化し、そのフォトルミネッセンス発光(PL)特性から欠陥密度が低減された結晶の合成が確認されたことを報告する。

2. 実験方法

Si(111)基板上に 0~60 nm の Au 層を 5x10⁻⁶ Torr 以下の真空中で蒸着法にて堆積させた後、有機金属気相成長法(MOCVD 法)にてβ-FeSi₂成長の検討を行った。

MOCVD 法ではモノシラン(SiH₄)と鉄カルボニル[Fe(CO)₅]を原料に用いて成長温度、及び成長速度を 650°C、1.6nm/min において約 100nm の作製を行った。作製試料の構成相及び結晶構造の評価には X 線回折評価(XRD)を行い、さらに 10K での発光特性評価ではフォトルミネッセンス分光分析を行った。

3. 結果

図 1 に Si 基板上への Au コート層厚を変化させて MOCVD 法で作製した試料を XRD で構造評価した結果を示す。Au 層を導入しない Si(111)基板上では、β-FeSi₂相からの回折ピークのみが観察されたものの(図 1(a)), Au 層を導入した場合には、これらの回折ピークとは別に金属相のα-FeSi₂の 001, 003, 004 面に起因した回折ピークが観察され(図 1(a)-1(d)), α-FeSi₂相と半導体相のβ-FeSi₂相との混合相形成が示唆された。このα-FeSi₂相の回折ピークは、Au 層の厚さの増大化に伴って、減少する傾向が見られた。状態図より 370°C以上にて Au コートした Si 基板上では、Au-Si 共晶反応により基板 Si の一部が液相化することが考えられる。このことが、α-FeSi₂相形成に影響を及ぼしていると考えられる。

図 1(e)にβ-FeSi₂相 220 面の回折ピーク値から見積もった 220 面の間隔を堆積 Au 層厚でプロットした結果を示す。Au 層の厚さの増大化に伴い 220 面間隔は増加し、Au が β-FeSi₂相中に混入することが示唆された。

電子顕微鏡(SEM)による表面観察から、Si(111)上に直接成長した場合には、連続膜が形成されるのに対して、Au 層を導入した Si(111)基板上では数 μm からなる板状ある

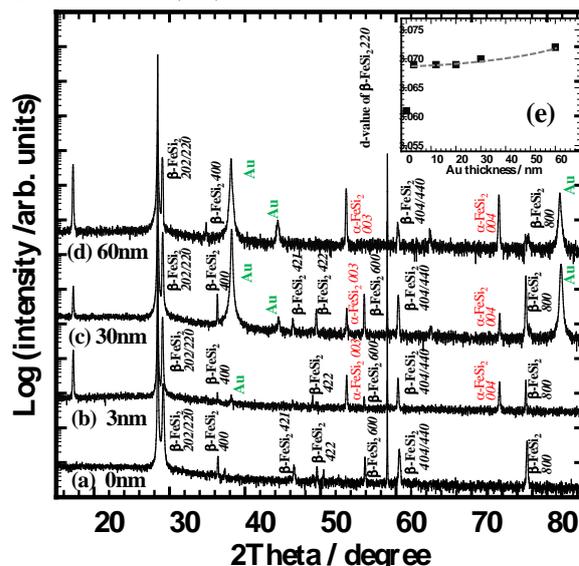


Fig. 1 XRD θ - 2θ scan profiles for iron silicides deposited at 650°C on Si(111) substrates with (a) 0-nm, (b) 3-nm, (c) 30-nm and (d) 60-nm-thick Au layers. (e) Lattice spacing of β -FeSi₂ 220 as a function of Au-layer thickness on Si(111).

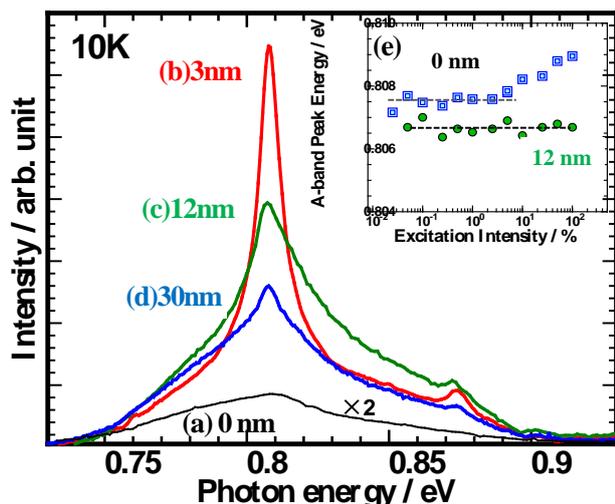


Fig.2 PL spectra at 10K for the β -FeSi₂ grown at 650°C on Si (111) substrates (a) without and with (b) 3-nm-thick, (c) 12-nm-thick (d) 30-nm-thick Au layers. (e) Peak position as a function of excitation power for the films on Si (111) substrates without and with (b) 12-nm-thick-Au layers. ,

いはロッド上の島状結晶粒の形成が観察された。透過型電子顕微鏡(TEM)による回折スポット像から個々の島状結晶は単結晶であることが確認された。

図2に650°Cの成長温度で作製した試料のPLスペクトルを示す。Si(111)基板上に直接成長した試料において、減圧下のAr雰囲気にて900°Cで30分のポストアニール処理を行った。このポストアニール処理後においても β -FeSi₂相が維持されることはX線回折評価から確認された。一方、Au層を導入したSi(111)基板上の作製試料にはポストアニール処理を行わずにPL評価を行った。基板Si側からの励光照射にて、いずれの作製試料からも明瞭なPLスペクトルが観測された。励起光のArイオンレーザーのスポット径、及び強度は、それぞれ0.5mm、50mWであった。Au層を導入したSi(111)基板上の試料からのPL発光強度

は、Si(111)基板上に直接成長した試料よりも増大化し、3nmのAu層を堆積させたSi(111)基板上の試料では約10倍ものPL発行強度の増大化が観察された(図2(b))。

Au層を導入することによって、Si基板表面はAu-Si共晶反応により液相化しMOCVD法での鉄シリサイド成長機構に影響を及ぼすことが、X線回折による結晶構造評価、及び電子顕微鏡観察から示唆されている。この成長機構の変化が、 β -FeSi₂相の結晶性の向上に影響を及ぼしPL発光強度の増大化に繋がっていると推測する。これらPLスペクトルの見かけのピーク値の励起レーザー強度依存性を図2(e)に示す。これらPLスペクトルが β -FeSi₂の価電子帯-導電帯・バンド間遷移に起因する場合にはPLピーク値は励起レーザー強度によらず一定となることが報告されており³⁾、これらの結果から観察されたPL発光は β -FeSi₂のバンド間遷移からの発光であることが示唆された。さらに、Au層の導入によって発光ピークのシフトが確認され、 β -FeSi₂に混入したAuがバンド変調に影響を及ぼすことが明らかとなった。

4. まとめ

Au層を導入することにより、Si(111)基板上にMOCVD成長させた β -FeSi₂相の成長が気相-液相-固相機構(Vapor-Liquid-Solid成長機構)へと変化することが、示唆された。この成長機構の変化によって、結晶性が向上した β -FeSi₂相の成長がPL発光分析から明らかとなった。これらの技術は、 β -FeSi₂の光電変換材料、及び光触媒材料への応用に繋がる。

【参考文献】

- 1 牧田雄之助, 田上尚男, 材料科学, **37**, 1 (2000).
- 2 山本玲子, まてりあ, **43**, 639 (2004).
- 3 前田佳均, 寺井慶和, まてりあ, **44**, 471 (2005).

【外部発表】 口頭発表 3件, 論文等発表 2件