

平成23年3月31日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19360342  
 研究課題名（和文） 熔融塩-シリコン交換反応による $\beta$ -鉄シリサイド半導体創製の物理化学  
 研究課題名（英文） Physical chemistry on the preparation of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> semiconductor by the exchange reaction between molten salts and silicon  
 研究代表者  
 森田 一樹（MORITA KAZUKI）  
 東京大学・生産技術研究所・教授  
 研究者番号：00210170

## 研究成果の概要（和文）：

Fe-Si 二元系液相からの直接生成が困難であった $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>を、熔融塩-Si 交換反応により Si ウェハ表面に析出させる方法を考案した。さらに、この析出方法を拡張させ、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜への Co、Ni などのドーパントの導入方法を提案し、作製した薄膜に対して電気特性および光学特性を評価した。

## 研究成果の概要（英文）：

Until now, it is difficult to obtain the  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> bulk crystal directly from the Fe-Si binary liquid, however, in this study, the new method to prepare  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film on Si substrate by cation exchange reaction between molten salts and Si have been established. In addition to that, the doping method (such as Co, Ni, etc.) to  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> by this exchange reaction was suggested, and the electrical and optical properties of this  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> film was investigated.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：環境材料、金属生産工学、結晶成長、太陽光発電、表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

$\beta$ -FeSi<sub>2</sub> は、0.80～0.87 eV のバンドギャップと高い光吸収係数（約  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ）を持ち、また環境面では資源的に豊富であり、毒性が低いことから、高効率太陽電池や発光デバイスの材料として期待されている。しかし、Fe-Si 二元系状態図上では、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相と液相の間に $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相が存在するため、直接液相

からバルクの $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相を析出させるのは困難である。そこで、現在は Si 基板上での薄膜 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 成長の研究が行われている。薄膜作製方法には、イオン注入法、多層膜法など様々な方法があるが、このような蒸着法ではいずれも成長速度が遅く、なおかつ高真空雰囲気下で行う必要があるため、太陽電池生産のような大規模生産プロセスには不向きであ

る。一方、金属溶媒を用いた研究も行われており、申請者らは Fe-Si-Al 溶媒からの析出を試みたものの、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が安定な温度では Fe の溶解度が著しく小さいため生成速度が小さく物性評価が可能な同物質を得ることは困難であった。

## 2. 研究の目的

- (1) Si 基盤自体を反応物質とした熔融塩との交換反応による  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の作製と評価
- (2) 熔融塩 - Si 交換反応での  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 中への Co のドーピング方法の検討
- (3) 得られた試料の電気および光学特性の評価

## 3. 研究の方法

### (1) 試料作製方法

NaCl : KCl = 1 : 1 (mol 比) の混合塩 3.5 g に FeCl<sub>2</sub> と CoCl<sub>2</sub> のモル濃度の合計が 0.1 mol% (0~0.02 mol%CoCl<sub>2</sub>) になるように FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O および CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 試薬を添加した。He 雰囲気下、0.5 h、1173 K で予備熔融した塩化物を、Si (100) ウェハとともにグラフナイト坩堝に入れ、石英反応管内に設置した。反応管内を真空排気した後、脱酸、脱水、脱 CO<sub>2</sub> 処理した He ガスを 50 ml/min で導入した。その後、1173 ± 1 K に制御された SiC 電気抵抗炉内に、石英反応管を入れ 3 h 保持した後、取り出し放冷した。実験後、一部の試料については、ウェハのみ (塩化物はなし) をグラフナイト坩堝に戻し、石英反応管内に設置した。前述と同様の方法で He ガスを導入し、1123 K の電気炉内で所定時間 (6 ~ 24 h) 熱処理を施した。

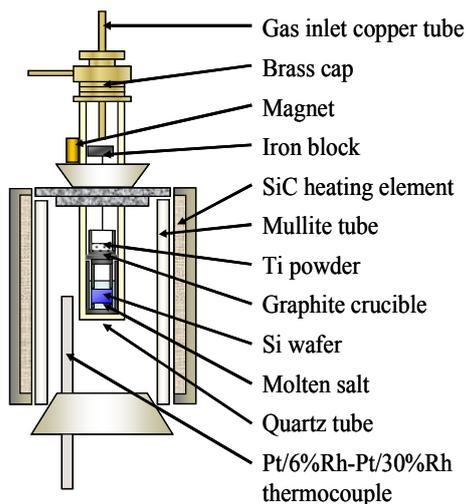


Fig.1 Experimental apparatus.

### (2) 作製試料の評価方法

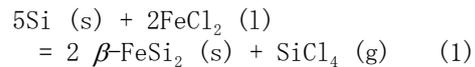
試料の評価に関しては熱処理前および熱処理後のウェハ表面上の反応層の X 線回折測定

を行った。さらに熱処理後のウェハ断面を、電子線マイクロアナライザ (EPMA: Electron Probe Micro-Analysis) により観察し、Co の定量分析を行った。物性測定に関しては、4 端子法による電気抵抗率の温度依存性の評価、また紫外・可視・近赤外分光光度計による透過率測定 (測定波長:1000 ~ 2000 nm) を行った。

## 4. 研究成果

### (1) Si 交換反応による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の創製

(1) 式に示す Si ウェハと熔融塩中の FeCl<sub>2</sub> との熔融塩-Si 交換反応を用いることにより、Si 基板上での  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 薄膜の創製に成功した。



また、SEM により膜厚も評価し、他の作製方法よりも成長速度が速く、容易なプロセスで大量生産が可能となることを明らかにした。引き続き、太陽電池材料として使用する場合を念頭にドーパントの添加を行った。

### (2) 生成相の CoCl<sub>2</sub> 濃度依存性

Table 1 に、熔融塩中の CoCl<sub>2</sub> 濃度を変化させた際の、Si ウェハ表面上の X 線回折測定結果を示す。また熱処理 6 h および 24 h 後の試料表面での生成相も同時に示す。熱処理条件によっては、FeSi 相が検出された場合もあった。その中で微量であると判断したものについては、括弧内で表記してある。熔融塩中 CoCl<sub>2</sub> 濃度の増加に伴って、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 以外に  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> の生成も認められた。本来、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> は 1210 K 以上で安定に存在することが知られているが、Co が  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> にドーピングされたことにより、 $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が安定に存在する上限温度が低下したため、1173K でも  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> が観察されたと考えられる。このことは、Weiser ら [2] が、Co のドーピング量の増加にしたがい、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 相から  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> 相への変態温度が低下することと一致する。

Table 1 Phase detected by XRD analysis.

mol% FeCl <sub>2</sub>	mol% CoCl <sub>2</sub>	Initial	6 h annealing	24 h annealing
0.1	0	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
0.095	0.005	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
0.090	0.010	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
0.085	0.015	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> FeSi	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>
0.080	0.020	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> FeSi	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub>

そこで次に、上記で作製した試料に対して、1123 K で 6 h または 24 h の熱処理を行うことにより、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 単相の生成を試みた。熱

処理 24 h では、 $\text{CoCl}_2$  濃度が 0.015 mol% 以下の試料にて  $\beta\text{-FeSi}_2$  の単相が得られた。

### (3) $\text{FeSi}_2$ 層中の Co の $\text{CoCl}_2$ 濃度依存性

Table 1 で熱処理 6 h を施した試料断面の EPMA 分析を行い、 $\text{FeSi}_2$  層中の Co の定量を行った。その結果を Fig. 2 に示す。熔融塩中の  $\text{CoCl}_2$  濃度の増加にともない、 $\text{FeSi}_2$  層中の Co のドーピング量が増加していることが分かる。このことは、上記したように熔融塩中の  $\text{CoCl}_2$  濃度が増加するに伴い、 $\alpha\text{-FeSi}_2$  の安定温度領域が減少し、1173 K において  $\alpha\text{-FeSi}_2$  が確認されたことと一致する。

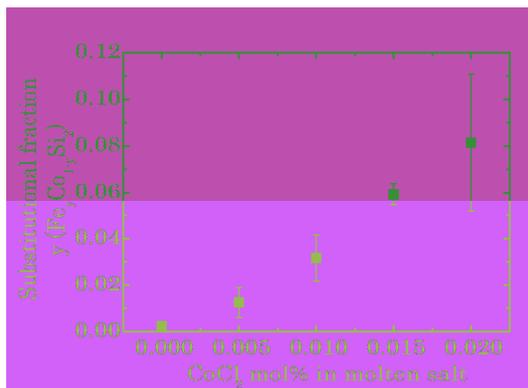


Fig. 2 Relationship between Co concentration in molten salts and its substitutional fraction in  $\text{FeSi}_2$ .

### (4) 電気伝導率の温度依存性

熱処理 6 h を施した試料に対して電気抵抗率の温度依存性を測定し、結果を Fig. 3 に示す。文献値として Birkholz ら [3] が測定したノンドーピングバルク  $\beta\text{-FeSi}_2$  における電気抵抗率の温度依存性を載せる。 $\text{CoCl}_2$  濃度が 0% で作製した  $\beta\text{-FeSi}_2$  の電気抵抗率は、低温では文献値と非常に良く一致している。また、 $\text{CoCl}_2$  濃度が 0% の試料に比べ  $\text{CoCl}_2$  を添加した試料では電気抵抗率が大きく減少しているのが分かる。これは、Co が  $\beta\text{-FeSi}_2$  にドーピングすることにより  $\beta\text{-FeSi}_2$  層中のキャリア密度が増加したためと推察される。

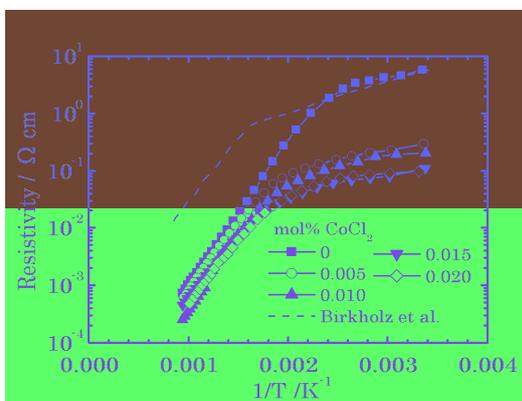


Fig. 3 Electrical resistivity as a function of reciprocal of the absolute temperature.

### (5) 透過率測定

熱処理 24 h を施した試料の透過率測定結果を Fig. 4 に示す。 $\text{CoCl}_2$  濃度の増加にしたがい、透過率が減少しているのが分かる。これは、上記で示したように  $\text{FeSi}_2$  層中のキャリア密度が増加し、電磁波が  $\text{FeSi}_2$  層中の自由キャリアに働き吸収されたためと考えられる。ここで、 $\text{CoCl}_2$  濃度 0、0.005 mol% の試料の透過率から、Tan ら [4] の方法を用いて光学バンドギャップを求めると、その値は 0.75 eV、0.71 eV であった。この値は、彼らの報告値 (0.84 ~ 0.90 eV) とはオーダー的に一致した。しかし、 $\beta\text{-FeSi}_2$  のバンドギャップは格子歪みに対して敏感に変化することが知られているので、熔融塩からの不純物の混入や  $\beta\text{-FeSi}_2$  の結晶性などの影響を検討する余地がある。

以上のように、本法により得られた  $\beta\text{-FeSi}_2$  薄膜の特性が示され、Co ドープにおいても、 $\alpha\text{-FeSi}_2$  相の析出を抑制し  $\beta\text{-FeSi}_2$  を析出させるための作製条件の指針が明らかになった。

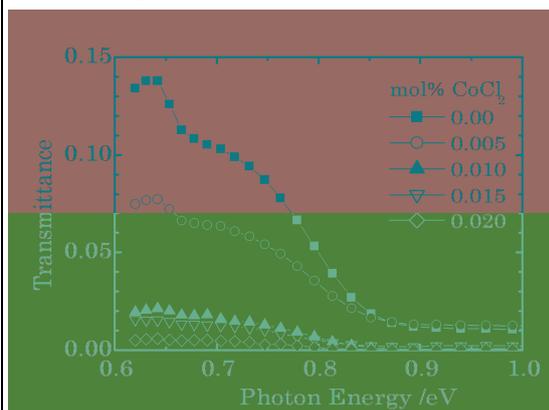


Fig. 4 Transmittance as a function of photon energy.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Motohiro Sakamoto, Kazuki Morita, Preparation of Co-added  $\beta\text{-FeSi}_2$  by Cation-exchange Reaction between Molten Salts and Si, Materials Transactions, 査読有、vol. 51, No. 1, pp90-93, (2010)
2. Tsuyoshi Yoneyama, Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita, Growth of  $\beta\text{-FeSi}_2$  Layers on Si(100) Substrates by Exchange Reaction between Si and Molten Salts, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、46(2007), 5233-5237

〔学会発表〕（計 2 件）

1. Motohiro Sakamoto, Kazuki Morita,  
Characterization of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Film  
Synthesized by Exchange Reaction  
between Si and Molten Salts, TMS 2009  
Annual Meeting & Exhibition, San  
Francisco, USA, (February 15, 2009)
2. 坂元基紘、米山毅、森田一樹、「熔融塩-Si  
交換反応による $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 膜の作製と評価」  
『日本金属学会』、熊本、143 回、2008  
年 9 月 24 日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称： $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>形成方法および電子デバイス  
作成方法

発明者：森田一樹、吉川健、米山毅

権利者：国立大学法人東京大学

種類：特許

番号：特開 2007-281411

公開年月日：2007. 10. 25

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森田 一樹 (MORITA KAZUKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00210170

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし